

Mineralogie und Geochemie
der phosphatführenden Laterite von Itacupim
und Trauira, Nordbrasilien

von
Nilson Pinto de Oliveira
aus
Belém/Brasilien

Mineralogie und Geodäsie
der Universität zu Köln
und der Universität zu Bonn



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Mineralogie und Geochemie
der phosphatführenden Laterite von Itacupim
und Trauira, Nordbrasilien

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Nilson Pinto de Oliveira

aus

Belém/Brasilien



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Juli 1980

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter : Professor Dr. R.G. Schwab

Zweitberichterstatter : Professor Dr. W.A. Schnitzer



Gedruckt mit Unterstützung des

Deutschen Akademischen Austauschdienstes

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINLEITUNG	4
2. ÜBERSICHT DER PHOSPHAT-VORKOMMEN OSTAMAZONIENS	9
2.1. Geographische Lage	9
2.2. Geologie	9
2.3. Bisherige Arbeiten	14
3. GEOLOGIE DER VORKOMMEN ITACUPIM UND TRAUIRA	17
3.1. Einführung	17
3.2. Methodik der Geländearbeit	18
3.3. Die geologischen Verhältnisse auf der Insel Itacupim	19
3.3.1. Das Basement	19
3.3.2. Das lateritische Profil	24
3.3.3. Jüngere Sedimente	29
3.3.3.1. Konglomerat	29
3.3.3.2. Tonige Sande	29
3.3.3.3. Rezente Sedimente	29
3.3.4. Geologische Entwicklung von Itacupim	30
3.4. Die geologischen Verhältnisse auf Trauira	32
3.4.1. Aufgeschlossener Teil des lateritischen Profils in Trauira	32
3.4.2. Jüngere Sedimente	36
3.4.3. Geologische Entwicklung von Trauira	37
4. DIE MINERALOGIE DER LATERITISCHEN PROFILE	38
4.1. Arbeitsmethodik	38
4.2. Die Mineralogie des Profils von Itacupim	39
4.2.1. Ausgangsgestein	39
4.2.2. Übergangshorizont	39
4.2.3. Kaolinithorizont	44

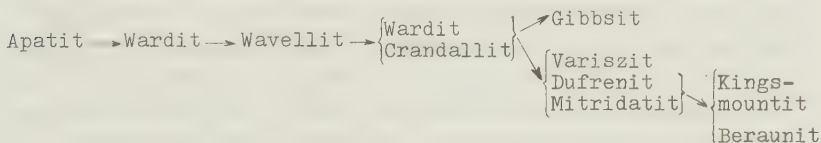
	Seite
4.2.4. Phosphathorizont	45
4.2.5. "Eisenkruste"	46
4.2.6. Die Schwerminerale	46
4.3. Die Mineralverteilung im Profil von Trauira	50
4.3.1. Muttergestein	50
4.3.2. Übergangshorizont	53
4.3.3. Kaolinitorizont	53
4.3.4. Phosphathorizont	55
4.3.4.1. Die Oolith-Zone und das Harbortit-Problem	55
4.3.4.2. Die Röhrenzone	61
4.3.5. "Eisenkruste"	61
5. GEOCHEMIE	63
5.1. Arbeitsmethodik	63
5.2. Die Elementverteilung in den untersuchten Profilen	64
5.3. Diskussion der Elementverteilung	94
6. REGIONALE STELLUNG DER PHOSPHATFÜHRENDEN LATERITE	110
7. DIE PROFILENTWICKLUNG	115
8. DANKSAGUNG	125
9. ANHANG	126
10. LITERATURVERZEICHNIS	142

ZUSAMMENFASSUNG

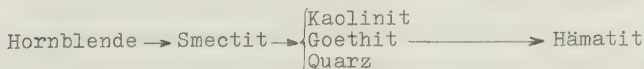
Die detaillierte Untersuchung des geologischen Aufbaus, der mineralogischen Zusammensetzung und der geochemischen Elementverteilung der phosphatführenden Laterite von Itacupim und Trauira, Nordbrasilien, liefert wichtige Hinweise über den Einfluß des Phosphors bei der Entwicklung lateritischer Profile.

Beide Vorkommen entstanden im Pliozän oder im Plio-Pleistozän im gleichen Bildungsprozeß wie auch die ausgedehnten Bauxitlagerstätten Amazoniens. Erhöhte Phosphorkonzentrationen im Ausgangsgestein führten hier allerdings zu Endprodukten, die sich wesentlich von den Bauxiten unterscheiden:

Das über phosphorhaltigen Metaultrabasiten präkambrischen Alters entwickelte Verwitterungsprofil gliedert sich in vier Horizonte u.z. vom Liegenden zum Hangenden in einen smectitreichen Übergangshorizont, einen Kaolinithorizont, einen Phosphathorizont und eine "Eisenkruste". Lateritische Phosphate sind in allen Horizonten vertreten. Die Abfolge der Verwitterungsreaktionen läßt sich in zwei Verwitterungsfolgen schematisieren; nämlich einer phosphatischen gemäß



und einer silikatischen gemäß



Der in Trauira erstmals beschriebene Harbortit ist kein eigenständiges Mineral, sondern eindeutig Wardit. Die vor-

genannten Phosphate stellen unter den gegebenen phys.-chem. Bedingungen die stabilen Endprodukte lateritischer Verwitterung dar. Gibbsit kann sich nur bei niedrigeren Phosphoraktivitäten bilden.

Die geochemische Elementverteilung des Profils wird von der Mobilität der Elemente im gegebenen lateritischen Milieu bestimmt, das seinerseits wesentlich vom Ausgangsgestein abhängt. Die im Gegensatz zur klassischen Theorie von GOLDSCHMIDT (1937) sehr niedrige Mobilität bestimmter Ionen wie etwa Sr^{2+} oder Na^+ zeigt, daß nicht das Ionenpotential als Maß für die Stabilität der Ionen in wässriger Lösung den entscheidenden Parameter bildet, sondern daß die Stabilitätsverhältnisse der Ionen in Lösung zu denen in bestimmten Wirtskristallen maßgebend sind. Als Wirtskristalle ansonst relativ mobiler Elemente erscheinen in den untersuchten Profilen Wardit und Crandallit. Besonders letzterer ist in der Lage auf Grund seiner offenen Struktur vom Alunittyp sowohl kleine Ionen (B^{3+} , S^{6+}) im Ersatz zu P^{5+} wie auch große Ionen (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pb^{2+}) im Ersatz zu Ca^{2+} aufzunehmen und damit immobil zu fixieren. Die dadurch bedingte Anreicherung Seltener Erden im "Phosphathorizont" erreicht geradezu wirtschaftliche Bedeutung. Als weitere charakteristische Elementassoziationen erscheinen Ni, Cu, Zn und Co, mit Diadochie zu Mg^{2+} im Smectit, sowie Cr, Mn, V, Sn, Sc, Zr und Mo in diadochem Ersatz zu Fe^{3+} in den Eisenoxiden und -hydroxiden. Je nach der Mineralogie des jeweiligen Horizonts sind sie für den "Phosphathorizont", den "Übergangshorizont" oder die "Eisenkruste" typisch. Fast alle Elemente treffen in einem der genannten Horizonte auf eine mehr oder weniger ausgeprägte geochemische Barriere; lediglich Mg^{2+} , Ca^{2+} und vor allem K^+ erweisen sich als generell mobil.

Interessanterweise stimmt die beobachtete Mineralogie der Profile sowie ihre Elementverteilung gut mit den nach den "Garrel-Diagrammen" von VIEILLARD, TARDY & NAHON (1979) zu erwartenden Ergebnissen überein: die phys.-chem. Ausgangsdaten (a_{H^+} , $a_{Ca^{2+}}$, $a_{H_3PO_4}$) des Muttergesteins und seiner primären Verwitterungsprodukte fordern exakt die Entwicklung des beschriebenen Lateritprofils; andere Erklärungen für seine Entstehung müssen also nicht mehr herangezogen werden.

Auf der Basis des immobilsten Elementes in den Profilen, dem Strontium, und dem aktuellen Sedimenttransport amazonischer Flüsse lassen sich Bildungsdauer und Mächtigkeit des verwitterten Muttergesteins abschätzen. Demnach mußten zur Bildung des 27 m mächtigen Lateritprofils von Itacupim in mindestens 2,8 Millionen Jahren mindestens 159 m frisches Ausgangsgestein verwittern.

1. EINLEITUNG

Die Verwitterung der Gesteine ist im wesentlichen auf chemische Reaktionen unter Oberflächenbedingungen zurückzuführen. Entscheidend ist neben CO_2 und Sauerstoff die Anwesenheit von Wasser. Dieses reagiert mit einer großen Anzahl gesteinsbildender Minerale - darunter den Silikaten - unter hydrolytischer Zersetzung.

Die sog. "chemische Verwitterung" ist in tropischen Gebieten intensiver als in gemäßigtem Klima. Dies ist in erster Linie auf den Wasserreichtum der feuchten Tropen zurückzuführen; aber auch andere klimatische Bedingungen sind mit zu berücksichtigen: so beschleunigen die dort herrschenden hohen Temperaturen die Verwitterungsreaktionen. Die sehr starken Schwankungen des Grundwasserspiegels, bedingt durch die saisonale Verteilung der Niederschläge, führen zusätzlich zu einer effektiveren Mobilität gelöster Substanzen in den Verwitterungsprofilen.

Bei günstigen topographischen Bedingungen entstehen unter diesen Voraussetzungen tiefgründige Bodenprofile, die sich im allgemeinen durch eine starke Verarmung an Alkalien und Erdalkalien einerseits und durch eine starke Anreicherung an Eisen, Aluminium und anderen weniger mobilen Elementen andererseits auszeichnen. In den intensiv ausgelaugten Hori-

zonen dieser Profile verbleiben fast ausschließlich Al- und Fe-Oxide bzw. Hydroxide als Verwitterungsrückstände.

Die Nomenklatur dieser Fe- und Al-reichen Böden in der Literatur ist sehr unterschiedlich und widersprüchlich. In dieser Arbeit sollen unter Laterit eisenreiche Böden, mit überwiegend Eisenoxiden und -hydroxiden, und unter Bauxit die Al-reichen Analoga, mit überwiegend Aluminiumhydroxiden, verstanden werden. Bodenprofile, die eine große Menge an Oxiden bzw. Hydroxiden eines dieser Elemente aufweisen, werden hier lateritische Profile genannt. Auch bei Bauxiten spricht man von einem lateritischen Profil, da beide (Laterit und Bauxit) durch lateritische Verwitterung gebildet werden.

Das Verhalten der Elemente bei der lateritischen Verwitterung läßt sich in der Regel über Adsorptionsvorgänge und die Ionenpotentiale erklären. Das Ionenpotential (Verhältnis zwischen positiver Ladung und Radius eines Iones) ist ein Maßstab dafür, ob ein Ion in wässriger Lösung als Kation oder als komplexes Anion stabil bleibt oder ob es in hydrolytischer Reaktion ausgefällt wird. Ionen mit einem I_p zwischen 3 und 12 tendieren zur Bildung von Hydroxiden und werden daher zusammen mit den Al- und Fe-Hydroxiden in lateritischen Profilen angereichert. Alle übrigen Ionen bleiben in Lösung mobil (Abb. 1).

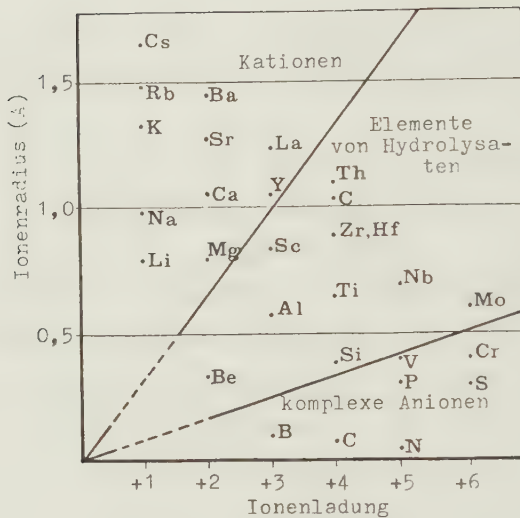


Abb. 1 - Ionenpotentiale und Verhalten der Elemente bei der Verwitterung (nach GOLDSCHMIDT, 1937)

Abweichendes Verhalten der Elemente von diesen Regeln wird allerdings nicht selten beobachtet. Eine wesentliche Rolle spielt hierbei die Bildung schwerlöslicher Phosphate in den Verwitterungsprofilen. Diese sekundären Phosphate bilden gewöhnlich akzessorische Bestandteile einiger Bauxite (WOLFENDEN, 1965; SCHEILMANN, 1966; BARDOSSY & MACK, 1967; SERDYUCHENKO & CHAIKA, 1968; DE WEISSE, 1970; STEFANOV &

TODOROVA, 1974; etc). Bei einigen lateritischen Profilen stellen sie sogar den Hauptbestandteil dar. Bekannte Beispiele dafür sind die Aluminiumphosphat-Vorkommen im Senegal (CAPDECOMME, 1952, 1953; SLANSKY, LALLEMAND & MILLOT, 1964), in Nigeria (RUSS & ANDREWS, 1924), Florida (ALTSCHULER, JAFFE & CUTTITA, 1955), Sibirien (ZANIN, 1968) und von Christmas Island (TRUEMAN, 1965).

Die Anwesenheit von Phosphatmineralen führt zu wesentlichen geochemischen Veränderungen bei der Profilentwicklung. Trotz ihrer offensichtlichen Bedeutung ist die Geochemie dieser sekundären Phosphate wenig bekannt. Dreierlei Gründe sind hierfür anzuführen:

- 1) Bei den mineralogischen Untersuchungen lateritischer Profile werden in der Regel nur die Oxid- und Silikatminerale bestimmt.
- 2) Bei den geochemischen Untersuchungen dieser Profile werden meistens nur Hauptelemente wie Fe, Al, Ti und Si analysiert. Die Bestimmung von Phosphat bzw. Phosphor wird meist unterlassen.
- 3) Bei den bisher am besten untersuchten Lagerstätten sekundärer Phosphate handelt es sich überwiegend um keine vollständig entwickelten Profile. In ihnen ist Phosphor fast ausschließlich in Aluminiumphosphaten fixiert. Die Differen-

tiation zu Fe- und Al-Phosphaten in einem derartigen Profil, was der üblichen Zonierung der Oxide im lateritischen Profil entspräche, ist bisher nicht beschrieben.

Diese Fakten erschweren bisher ein besseres Verständnis des geochemischen Verhaltens lateritischer Phosphate bzw. der Rolle des Phosphors bei der lateritischen Verwitterung. Sie zeigen weiterhin die Notwendigkeit eingehender Untersuchungen phosphatischer lateritischer Profile.

Nicht zuletzt aus diesen Gründen kommt den Phosphat-Vorkommen in Ostamazonien (Nordbrasilien) besondere Bedeutung zu. Dort treten nämlich die sekundären Phosphate in sehr gut entwickelten Profilen auf, die bis zu fünf Horizonte aufweisen. Das Hervorstechende dabei ist, daß sich neben einem Al-Phosphat-Horizont zusätzlich ein Fe-Phosphat-Horizont entwickelt hat.

Bisher wurden dreizehn solcher Phosphat-Vorkommen in Ostamazonien entdeckt. Zwei von diesen wurden hier ausgewählt, um die Mineralogie und Geochemie dieser phosphatreichen Laterite eingehender zu studieren. Da diese Vorkommen erst in den letzten Jahren wissenschaftliches Interesse erregten, sind selbst einige grundlegenden Besonderheiten noch nicht hinreichend bekannt. Es erscheint daher angebracht zunächst ihren allgemeinen Aufbau und ihre regionale Stellung zu behandeln, ehe auf Detailprobleme ihrer Mineralogie und Geochemie eingegangen wird.

2. ÜBERSICHT DER PHOSPHAT-VORKOMMEN OSTAMAZONIENS

2.1. Geographische Lage

Phosphatführende Gesteine treten in verschiedenen Gebieten Ostamazoniens auf. Insgesamt sind bisher 14 Phosphat-Vorkommen im Grenzgebiet der brasilianischen Staaten Pará und Maranhao beschrieben; es fällt in den Bereich der geographischen Koordinaten 1° - 2° S. Breite und 45°30' - 47° W.v.Gr. Länge (Abb. 2).

Bei den meisten der in Abb. 2 angegebenen Vorkommen handelt es sich um lateritische Phosphate. Santa Luzia stellt die einzige bisher bekannte Ausnahme dar: die dort auftretenden Al-Phosphate sind nicht lateritischen Ursprungs (OLIVEIRA, 1977; OLIVEIRA & SCHWAB, 1978; OLIVEIRA & SCHWAB, 1980).

2.2. Geologie

Alle bisher in Ostamazonien untersuchten phosphatführenden Lateritprofile entwickelten sich über präkambrischen Gesteinen. Letztere lassen sich in drei große lithostratigraphische Einheiten aufgliedern (COSTA et alii, 1977).

a) Der Metamorphe Komplex Maracaçumé ("Associacao Metamórfica Maracaçumé") stellt die älteste lithologische Einheit des Gebiets dar. Er besteht aus Graniten, Gneisen, Migmatiten und

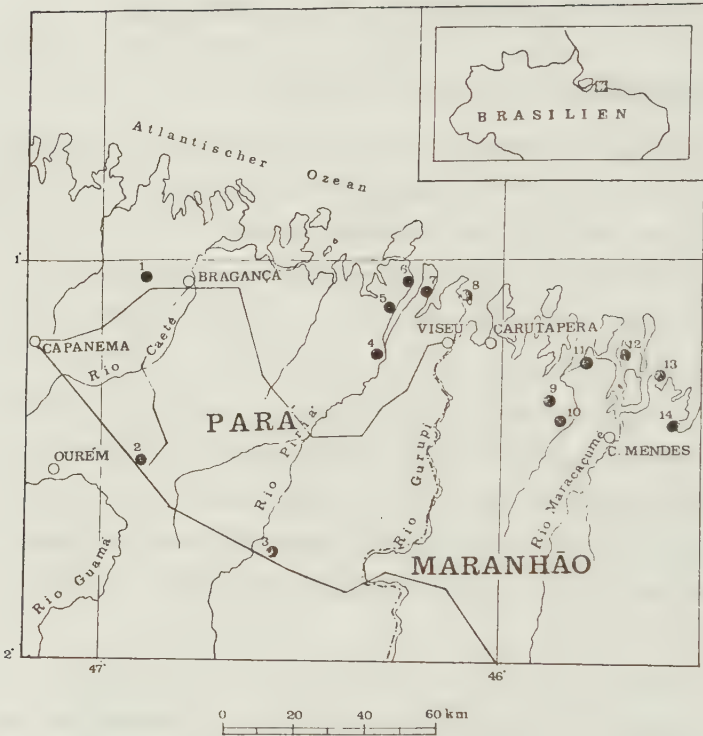


Abb. 2 - Phosphat-Vorkommen in Ostamazonien:

Jandiá (1), Santa Luzia (2), Cansa Perna (3), Serra do Piriá (4), Serra Barreira (5), Peito de Moça (6), Itacupim (7), Pedra Grande (8), Serra Oca (9), Serra Tromai (10), Pirocaua (11), Tralhoto (12), Trauira (13), Cumã (14).

Amphiboliten, die vornemlich an der atlantischen Küste aufgeschlossen sind. Dieser Komplex weist ein radiometrisches Alter von über 2 Mrd. Jahren auf (ALMEIDA, HASUI & BRITO NEVES, 1976). Er ist Teil des São Luis Kratons, der nach HURLEY & RAND (1968) die westliche Ausdehnung des Afrikanischen Kratons darstellt.

b) Die Gurupi-Gruppe, als zweitälteste lithostratigraphische Einheit, ist aus Metasedimenten der Grünschiefer Fazies aufgebaut, die den São Luis Kraton umrahmen. Die algonkischen Phyllite und Schiefer sind als geosynklinale Sedimente aufzufassen.

c) Die Piriá-Formation umfaßt Grauwacken und Arkosen, die gegen Ende des Algonkiums abgelagert wurden. Gegenüber den beiden älteren Gesteinsassoziationen ist ihr Vorkommen in Ostamazonien sehr beschränkt.

Jüngere, ebenfalls in Ostamazonien auftretende Gesteine sollen hier nicht behandelt werden, da sie keine unmittelbare Beziehung zu den hier untersuchten Phosphat-Vorkommen haben. Erwähnenswert erscheint nur, daß die bisher untersuchten Phosphat-Vorkommen streng an die präkambrischen Gesteine gebunden sind, während die umgebenden terrestrischen Sedimente des Mesozoikums kein Phosphat führen.

Die präkambrischen Gesteine bilden heute eine flache zum Atlantik hin geneigte Oberfläche. Aus der über Hunderte von

Quadratkilometern ausgedehnten Ebene ragen nur einzelne nicht sehr hohe Tafelberge heraus. Sie stellen die beschriebenen Phosphat-Vorkommen dar.

Ihre morphologische Merkmale sind so markant, daß sie im Gelände stark auffallen. Trotz der geringen Höhe von maximal 100 m stellen sie die einzigen bemerkenswerten Erhebungen dieses Gebiets dar. Ihre Oberfläche besteht aus einer harten, roten "Eisenkruste". Ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Angriff der chemischen Verwitterung schützte die darunterliegenden Horizonte und führte so zur Ausbildung von Tafelbergen. Bei den Phosphat-Vorkommen, bei denen auch diese "Eisenkruste" erodiert ist, entstanden zuckerhut-ähnliche Erhebungen. Beispiele dafür sind die Vorkommen von Jandiá und Peito de Moca.

Alle Plateaus mit vollständig erhaltenem lateritischem Profil sind sehr ähnlich aufgebaut. Unter der "Eisenkruste" folgt ein Phosphat-Horizont, der den basalen Teil der steilen Plateauabhänge bildet. Unmittelbar darunter liegen mächtigere tonige Horizonte, die allmählich ins frische Muttergestein übergehen.

Die Mächtigkeit der einzelnen Profile variiert von Vorkommen zu Vorkommen (Tabelle 1). Die Lagerstätten mit mächtigeren Profilen liegen an der Küste.

VORKOMMEN	MÄCHTIGKEIT	REFERENZ
Jandiá	~ 6 m	DA COSTA (1980)
Gansa Ferna	23 m	DA COSTA (1980)
Serra do Piriá	~ 20 m	diese Arbeit
Serra Barreira	~ 30 m	diese Arbeit
Peito de Moça	~ 30 m	diese Arbeit
Itacupim	27 m	diese Arbeit
Pedra Grande	k.A.	-
Serra Oca	~ 30 m	diese Arbeit
Serra do Tromai	~ 30 m	diese Arbeit
Pirocaua	> 40 m	COSTA <u>et alii</u> (1977)
Tralhoto	k.A.	-
Trauíra	50 m	BRANDT (1932)
Cuma	k.A.	-

Tabelle 1 - Mächtigkeit der phosphatführenden Lateritprofile Ostamazoniens. Geschätzte Mächtigkeiten sind mit (~) gekennzeichnet. k.A. = keine Angabe vorhanden.

2.3. Bisherige Arbeiten

Phosphatführende Gesteine Ostamazoniens wurden in der Literatur erstmals von SHAW, WRIGHT & DARNELL Jr. (1925) beschrieben. In einer Übersicht über die Rohstoffressourcen des Staates Maranhão erwähnen sie kurz einen phosphorreichen Bauxit in Trauira und Pirocaua. Einige Jahre später veröffentlicht BRANDT (1932) die Ergebnisse von Untersuchungen seiner deutschen Expedition zur Insel Trauira. Dabei werden die einzelnen Horizonte des Profils beschrieben, ein neues Phosphat-Mineral - Harbortit - postuliert und eine Theorie zur Erklärung der Phosphoranreicherung im oberen Teil des Profils entwickelt. Das Harbortit-Problem wird in dieser Arbeit noch eingehender behandelt werden. Nach BRANDT (1932) ist die Genese des phosphorreichen Laterits auf sekundäre Zufuhr von Phosphor aus Vogelexkrementen (Guano) zurückzuführen, der den Alumo-Laterit in Alumo-Phosphat-Laterit transformierte.

Diese Auffassung wurde auch von FRÔES DE ABREU (1937) vertreten. RABELLO (1945) schlägt ein gleiches genetisches Modell für das Vorkommen Pirocaua vor. Auch SAKAMOTO & VARGAS (1959) und SAKAMOTO (1960) sprechen von einer sekundären Phosphatzufuhr in Trauira und Pirocaua. ARGENTIERE (1971) vertritt erneut diese These bezüglich der Insel Trauira.

Erst in den letzten Jahren wurden andere Entstehungsmöglichkeiten für diese Vorkommen in Betracht gezogen. COSTA et alii (1977) schlagen eine geänderte Fassung der Theorie von BRANDT (1932) vor. Nach der soll das Phosphat dem Laterit zwar sekundär zugeführt worden sein, aber nicht aus Guanolagern sondern aus dem Meerwasser, das das Profil bei einer marinen Transgression bedeckt habe. SUSZCZYNSKI (1975, S. 294) schlägt erstmalig vor, daß das Vorkommen Trauira nicht durch die Phosphatisierung eines Laterits sondern durch die Laterisierung eines phosphathaltigen Gesteins entstanden sei, gibt allerdings keinerlei Daten dafür an.

Fast alle zitierten Arbeiten sind mehr prospektionsorientiert und befassen sich nicht mit den mineralogischen und geochemischen Besonderheiten dieser Profile. So wurde trotz der Vielzahl genetischer Theorien nicht einmal das häufigste und charakteristischste Phosphat-Mineral, der Crandallit, erkannt.

Die systematische Untersuchung der Phosphat-Vorkommen Ost-amazoniens begann 1975. OLIVEIRA (1977) und OLIVEIRA & SCHWAB (1978, 1980) bearbeiteten zunächst das Vorkommen von Santa Luzia. Die Autoren konnten Anhand eingehender mineralogischer und geochemischer Untersuchungen nachweisen, daß dieses Vorkommen nicht durch lateritische Verwitterung gebildet wurde, postulieren aber die Existenz synsedimentärer apatitreicher

Schichten in den präkambrischen Gesteinen dieses Gebiets als mögliche Phosphorlieferanten.

DA COSTA (1980) untersuchte die Vorkommen Jandiá, Cansa Perna, Trauira, Pirocana und Itacupim und vermutet eine autochthone lateritische Genese. Vor allem beim Vorkommen von Itacupim wäre dies einleuchtend, da das präkambrische Muttergestein sehr apatitreich ist.

Es erschien daher sinnvoll für diese Arbeit das Vorkommen von Itacupim auszuwählen, um die lateritische Verwitterung eines phosphatreichen Gesteins eingehend zu studieren. Zum Vergleich wurde das analoge Vorkommen von Trauira herangezogen.

3. GEOLOGIE DER VORKOMMEN ITACUPIM UND TRAUIRA

3.1. Einführung

Die Insel Itacupim liegt im Nordosten des Staats Pará. Sie bedeckt eine Fläche von ca. 4 km^2 und ist mit ihrer Längsseite N-S ausgerichtet. Im Osten wird sie vom Atlantik, im Westen von sumpfigen Gebieten begrenzt, die sich bis zur Miriá-Mündung ausdehnen.

Die zentrale Erhebung beträgt 51 m umgeben von einem rund 40 m hohen Plateau. Diese Hochfläche ist durch breite und flache, teilweise von jüngeren Sedimenten erfüllten Tälern von weiteren kleineren Plateaus im Norden, Westen und Süden der Insel getrennt. Sämtliche Hochflächen bestehen aus einer porösen "Eisenkruste", deren äußeres Aussehen an Termitenhügel erinnert. Danach wurde die Insel von ihren indianischen Urbewohnern benannt (im indianischen "Tupi" heißt Ita = Gestein und Cupim = Termite).

Die Insel Trauira liegt im Nordwesten des Staats Maranhão. Sie ist etwa 1 km^2 groß mit einer Höhe von max. 32 m. Nach Westen grenzt sie an den Rio Maracaçumé und nach Norden an den Atlantik. Nach Süden geht sie in sumpfige Gebiete über, die sie mit dem Kontinent verbinden. Die Plateauoberfläche ist leicht nach Süden geneigt.

Trauíra und Itacupim zeigen im übrigen ähnliche morphologische Merkmale. In Gegensatz zur vegetationsfreien, planen "Eisenkruste" sind die Steilhänge beider Inseln üppig bewaldet. Auf der Insel Itacupim leben etwa 100 Einwohner. Die Insel Trauíra ist unbewohnt.

3.2. Methodik der Geländearbeit

Die Geologie von Itacupim und Trauíra war vor dieser Arbeit wenig untersucht worden. Vor einer gezielten mineralogisch-geochemischen Untersuchung mußten daher beide Vorkommen auch geologisch bearbeitet werden. Leider standen hierfür von der Insel Itacupim weder topographische Karten noch geeignete Luftbilder zur Verfügung. Vorhanden waren lediglich Radarbilder im Maßstab 1:250.000 (Projeto Radam Brasil). Für die daher notwendige topographische Kartierung von Itacupim wurden N-S orientierte Schneisen in 100 m Abstand voneinander angelegt und andere wichtige Lokalitäten durch zusätzliche "Traversen" erschlossen. Mit Hilfe eines Theodolithen wurden plani- und altimetrische Messungen durchgeführt und als Basis der geologischen Kartierung eine topographische Karte 1:2.500 mit einer Schichthöhe von 2 m angefertigt.

Für die geologische Kartierung der Insel Trauíra konnte auf eine topographische Karte von FRÖES DE ABREU (1937) zurückgegriffen werden.

Zur Erfassung der nicht aufgeschlossenen Teile der Profile wurden 5 bis 13 m tiefe Schächte niedergebracht, die auch zur Probennahme dienten. Auch auf Schächte früherer Prospektionsarbeiten konnte teilweise zurückgegriffen werden. Auf diese Weise gelang die Aufnahme des gesamten lateritischen Profils von Itacupim. Das Profil von Trauira konnte zu 2/5 beprobt werden.

3.3. Die geologischen Verhältnisse auf der Insel Itacupim

Die in Itacupim auftretenden Gesteine lassen sich in drei Gruppen aufgliedern:

- a) Das Basement (Präkambrium)
- b) Das lateritische Profil (Plio-än oder Plio-Pleito-än)
- c) Jüngere Sedimente

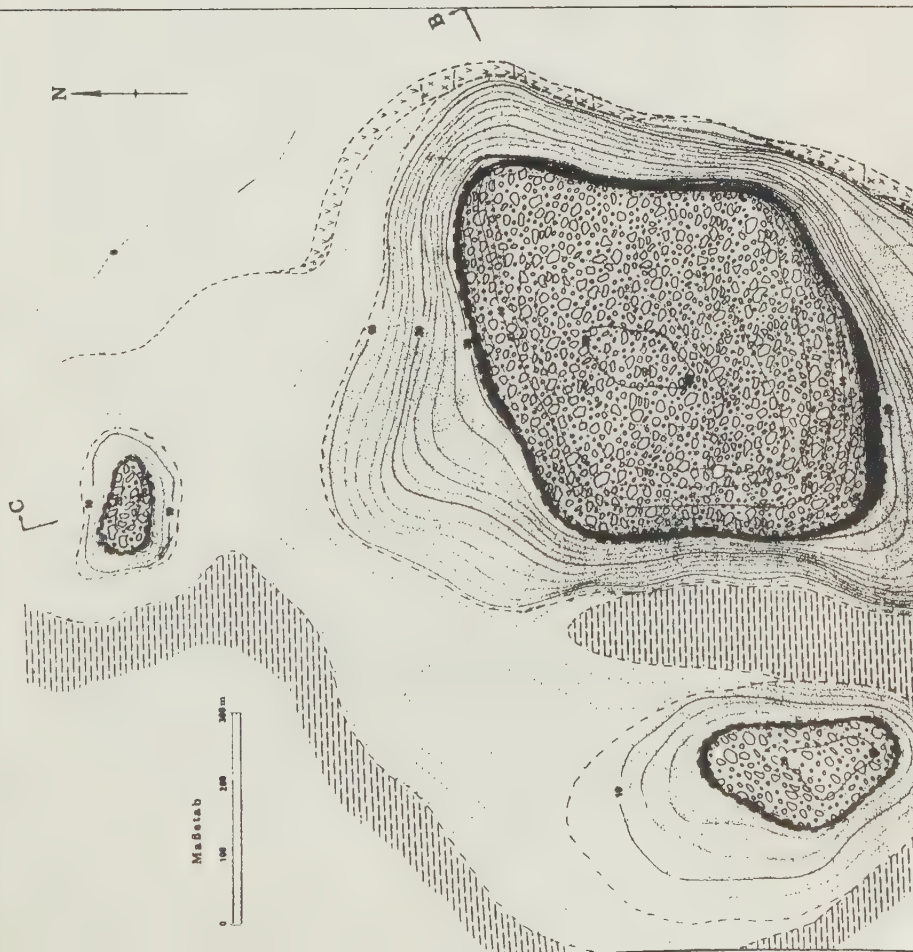
Die Verteilung dieser Gesteine in Itacupim ist in der Abb. 3 dargestellt.

3.3.1. Das Basement

Gesteine des Basements treten nur in einem schmalen Bereich am Ostrand der Insel, unterhalb der 5 m Isohypse zutage. Bei Flut sind sie vollkommen von Wasser bedeckt. Geländebeobachtungen sind daher nur bei Ebbe möglich. Wegen der intensiven Erosion durch die Gezeiten sind keine guten Aufschlüsse vorhanden und die Gesteine darüber hinaus relativ stark zersetzt.

GEOLOGISCHE KARTE DER INSEL

ITACUPIM



Maßstab
0 100 200 300 m

HOLOZÄN

Gebängeschutt

Strandesedimente

Schwarze Tone

PLEISTOZÄN

Toniger Sand

Konglomerat

PLIO-PLEISTOZÄN

Eisenkruste

Phosphat-Horizont

Kaolinit-Horizont

PRÄKAMBRIUM

Metakaltrabasite

(Serpentinit, Hornbleit, Grünschiefer)

Gneis

Die Gesteine selbst sind Metamorphite der Grünschiefer- und Amphibolitfazies. Es lassen sich zwei Gruppen unterscheiden:

a) Gneise

b) Metaultrabasite

Bei den Gneisen handelt es sich um leukokrate, grobkörnige Gesteine, die vorwiegend aus Quarz, Albit und Aktinolith bestehen. Apatit, Staurolith und Zirkon sind akzessorische Bestandteile. Die Gneise sind meist von bis zu 20 cm mächtigen Quarzgängen durchkreuzt. In diesen Gängen ist der Quarz häufig vollkommen von Goethit verdrängt. In ihnen sind mitunter bis zu 2 mm große Turmalinkristalle zu beobachten. Die Gneise von Itacupim sind nur in einem relativ kleinen Bereich aufgeschlossen und machen flächenmäßig lediglich ca. 15% am Ostrand der Insel aus. Sie sind dem "Metamorphen Komplex Maracaçumé" (Archäikum) zuzuordnen.

Der überwiegende Teil des Basements besteht aus alkalisch-ultrabasischen Gesteinen. Hierbei können drei petrographische Haupttypen unterschieden werden: Apatit-Hornblendit, Grünschiefer und Serpentin. Im Maßstab der Kartierung wurden diese drei Gesteine nicht typenmäßig getrennt. Sie sind daher in der Abb. 3 gemeinsam unter der Bezeichnung "Meta-ultrabasite" dargestellt.

Der Apatit-Hornblendit, die wichtigste lithologische Einheit des Basements, ist in ca. 70% der Fläche des Ostrandes von Itacupim aufgeschlossen. Er wurde darüber hinaus an einem Schacht des Zentralplateaus nachgewiesen. Das dunklegrüne Gestein ist grobkörnig, equigranulär und besteht hauptsächlich aus Hornblende und Apatit (Abb. 4). Akzessorische Bestandteile sind Staurolith und Epidot. Der Hornblendit stellt das Produkt der Metamorphose eines Apatit-Pyroxenits dar.

Apatit-Pyroxenit und Apatit-Hornblendit sind typische Bestandteile carbonatitführender alkalisch-ultrabasischer Komplexe (vgl. HEINRICH, 1966; VARTIAINEN & PAARMA, 1979; etc). Carbonatite selbst konnten in Itacupim allerdings nicht nachgewiesen werden.

Grünschiefer sind ebenfalls am Ostrand der Insel aufgeschlossen. Ihre mineralogische Zusammensetzung ist sehr heterogen und variiert im Bereich weniger Meter. In den meisten beobachteten petrographischen Varietäten stellen Aktinolith, Chlorit und Apatit die Hauptbestandteile dar. Magnetit ist in allen Varietäten vertreten; seltener erscheint Vermiculit.

Bei Ebbe wird ca. 500 m östlich von Itacupim ein etwa 20 m breiter Serpentinengang freigelegt (Abb. 5). Es handelt sich hierbei um ein dunkelgrünes, feinkörniges Gestein,



Abb. 4 - Hornblende (H) und Apatit (Ap) im
Hornblendit. Dünnschliffmikroskopie, Nic. //



Abb. 5 - Serpentinittgang östlich von Itacupim

dessen maschenartiges Gefüge bereits makroskopisch erkennbar ist. Der Serpentinitt stellt das Produkt der Metamorphose eines Peridotits dar. Durch die Serpentinisierung wurde Olivin vollkommen in Antigorit umgewandelt (Abb. 6 und 7). Hypersthenrelikte sind in Dünnschliffen allerdings noch zu beobachten. Chlorit (Pennin) und Erz (Magnetit) stellen akzessorische Bestandteile dar.

Das Auftreten von Grünschiefern in Itacupim wurde bereits von DA COSTA (1980) erwähnt. Das Vorkommen von Hornblendit und Serpentinitt auf der Insel wurde allerdings bisher nicht beschrieben. Auch in der übrigen Literatur sind keine Angaben über das Vorkommen von Ultrabasiten in der weiteren Umgebung des Arbeitsgebiets zu finden. Itacupim stellt somit das erste nachgewiesene Vorkommen ultrabasischer Gesteine in Ostamazonien dar. Demgemäß ist auch die stratigraphische Stellung dieser Gesteine noch nicht genau bekannt. Als metamorphe Gesteine sind sie mit Sicherheit präkambrisch, da die letzte Regionalmetamorphose in Ostamazonien im Algonkium zu verzeichnen ist. Für eine genauere Datierung sind allerdings weitere Untersuchungen erforderlich.

3.3.2. Das lateritische Profil

Das lateritische Profil besteht aus fünf Horizonten u.z. vom Hangenden zum Liegenden:

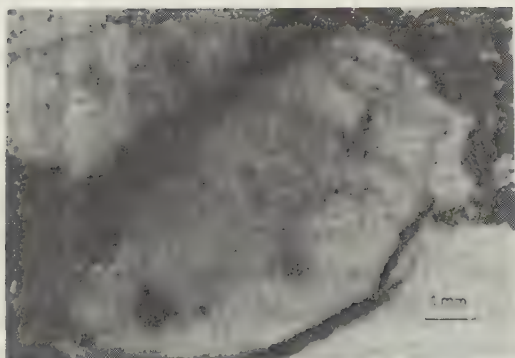


Abb. 6 - Serpentinit: die Umrisse der Olivinkristalle sind noch zu erkennen. Dünnschliffmikrophotographie, Nic. //

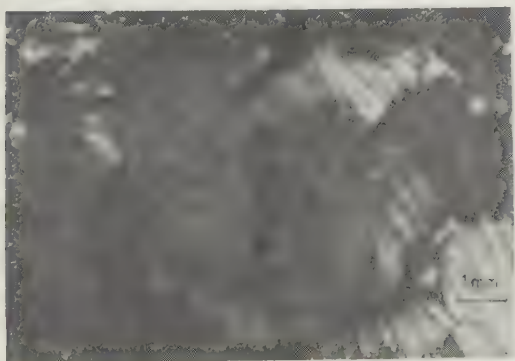


Abb. 7 - Serpentinit: Gleiches wie in der Abb. 6 unter Nic. X; Olivin ist vollkommen von Antigorit verdrängt

- a) "Eisenkruste"
- b) Phosphathorizont
- c) Kaolinithorizont
- d) Übergangshorizont
- e) Muttergestein

Die Mächtigkeit des gesamten Profils beträgt im Zentralplateau ca. 30 m. Die Kontaktflächen zwischen den Horizonten des Profils verlaufen parallel zur morphologischen Oberfläche; im Zentralplateau erreichen sie daher ihre maximale Höhe und sinken zu den Inselrändern hin ab. Sie zeigen also eine für Verwitterungsprofile typische Morphologie.

Die Besonderheiten des Muttergesteins wurden bereits bei der Beschreibung des Basements geschildert. Im weiteren werden die jeweiligen Horizonte beschrieben.

Der Übergangshorizont liegt unmittelbar über dem Muttergestein. Er enthält dessen primäre Verwitterungsprodukte und ähnelt ihm noch teilweise in Farbe und Gefüge. Der Übergangshorizont ist nur am östlichen Inselrand aufgeschlossen. Bei einer Mächtigkeit von bis zu 3 m besteht er hauptsächlich aus Tonmineralen und Reliktmineralen des Ausgangsgesteins. Der Anteil an Tonmineralen nimmt nach oben hin zu, bei gleichzeitiger Abnahme der Primärminerale. Besonders in seinem oberen Teil ist er erdig und bröckelig. Über

Hornblendit bildet Smectit das Hauptmineral dieses Horizonts, während über Cneis Kaolinit in den Vordergrund rückt. Der Übergang zum darüberliegenden Horizont ist bei den smectitreichen Zonen durch einen Farbwechsel von grün nach hellrot gekennzeichnet. Bei den kaolinitreichen Zonen ist er nur durch das Verschwinden von Schieferungsrelikten nachweisbar.

Der Kaolinit-Horizont ist am östlichen Rand des Zentralplateaus und im Süden der Insel aufgeschlossen. Farbe und Gefüge des Muttergesteins hat er völlig verloren; die Hauptminerale bilden Kaolinit und Goethit. Die hellrote Farbe dieses Horizonts wechselt mit Zunahme des Goethitgehalts gelegentlich bis Dunkelrot. Bis zu mehrere mm dicke Gänge aus Wavellit und weißem Kaolinit sind für den unteren Teil des Horizonts typisch. Nur die oberen 6 m des Kaolinit-Horizonts sind am östlichen Steilhang des Zentralplateaus aufgeschlossen. In Schächten konnte eine Gesamtmächtigkeit von 15 m festgestellt werden.

Der Phosphat-Horizont ist in seiner gesamten Mächtigkeit am östlichen Abhang des Zentralplateaus aufgeschlossen. Sein oberster Teil tritt auch an den äußeren Rändern der "Eisenkruste" zutage. Dieser Horizont ist 7 m mächtig und besteht hauptsächlich aus Al-Phosphaten und Eisenoxiden. Letztere bilden dunkelrote bis braune, unregelmäßig geformte Kon-

konkretionen, die von hellgelbem, massivem bis vesikulärem Phosphat zementiert sind. Die Größe der Konkretionen nimmt nach oben hin von 0,5 cm auf 2,5 cm zu. Mit der Zunahme an Eisenoxiden bei gleichzeitiger Abnahme an Phosphatmineralen geht der Kaolinitorizont in die "Eisenkruste" über.

Die "Eisenkruste" ist in ihrer gesamten Ausdehnung aufgeschlossen. Ihre Mächtigkeit beträgt im Zentralplateau 4 m. Sie besteht vorwiegend aus Eisenoxid-Konkretionen, die die dunkelrote bis braune Farbe bewirken. Die 0,5 bis 3 cm großen Konkretionen sind durch hellgelbe Phosphate zementiert. Irreguläre Klüftungen in verschiedenen Richtungen zerteilen die Konkretionen. Durch das Eindringen von Phosphat in diese Klüfte bildeten sich mm-mächtige Phosphatgängchen, die die Konkretionen in kleinere, eckige und kantige Fragmente zerteilen. Es entsteht so ein breckziöses Gefüge, das für den größten Teil der "Eisenkruste" typisch ist. Gegen das Hangende werden die Konkretionen kleiner und rundlicher. In den obersten 50 cm werden sie kugelig und bilden etwa 0,7 cm große Eisen-Pisolithe. Diese Pisolithe sind teilweise herausgewittert bei gleichzeitiger Ausbildung einer porösen Oberfläche.

3.3.3. Jüngere Sedimente

3.3.3.1. Konglomerate

Polymikte Konglomerate treten im Süden und Nordosten von Itacupim auf. Sie bilden linsenförmige Körper mit einer Mächtigkeit von bis zu 2 m. Die Konglomerate bestehen hauptsächlich aus gerundeten, 3 bis 20 cm großen Hämatitgeröllen, die von sekundärem Eisenoxid zementiert sind. In untergeordneten Maße treten auch Al-Phosphate mit einem Durchmesser von 5 bis 7 cm auf. Zusätzlich sind noch Gerölle der Basementgesteine zu beobachten. Die Konglomerate bilden die einzigen verfestigten jüngeren Sedimente.

3.3.3.2. Tonige Sande

In den flachen Niederungen im Norden und Westen von Itacupim liegen tonige Sande. Sie bilden eine 4 m mächtige Schicht, die die Täler zwischen dem Zentralplateau und den Hügeln im Norden und Westen teilweise ausfüllt. Im Liegenden ist sie gelblich weiß und besteht vorwiegend aus Tonen. Ihr oberer Teil ist rein weiß, grobkörnig und besteht vorwiegend aus Quarz. Die tonigen Sande liegen im Nordosten von Itacupim unmittelbar über den Konglomeraten.

3.3.3.3. Rezente Sedimente

Schwarze Tone sind am nördlichen und westlichen Rand der Insel

aufgeschlossen. Es handelt sich dabei um Sumpfsedimente, deren dunkle Färbung auf ihren großen Anteil an organischem Material zurückzuführen ist.

Rezente sandige Sedimente kommen am Ostrand von Itacupim vor. Es handelt sich dabei um Strandsedimente, die vorwiegend aus Quarz bestehen. Der Sand ist an vielen Stellen durch Hämatitkörner schwarz gefärbt.

Ein großer Teil des lateritischen Profils ist von Gehängeschutt bedeckt. Er besteht im wesentlichen aus eckig-kantigen Bruchstücken der "Eisenkruste" und des Phosphathorizonts. Die Größe der Bruchstücke nimmt mit dem Gefälle zu. Am östlichen Steilhang des Zentralplateaus beträgt ihr Durchmesser bis 4 m; bei den schwächer geneigten Abhängen im Norden, Süden und Westen des Plateaus beträgt dieser dagegen maximal 10 cm.

3.3.4. Geologische Entwicklung von Itacupim

Aus den bisherigen Ergebnissen läßt sich die geologische Entwicklung von Itacupim seit der Ausbildung des lateritischen Profils ableiten. Das genaue Alter des lateritischen Profils selbst ist allerdings noch nicht bekannt, da hierfür auf der Insel keine näheren Anhaltspunkte zu finden sind.

Eine Korrelation mit den Bauxiten Amazoniens (Kap. 6) läßt allerdings die Feststellung zu, daß das lateritische Profil im Pliozän oder im Plio-Pleistozän gebildet wurde. Bei der

Profilbildung lag die derzeitig aufgeschlossene "Eisenkruste", wie in lateritischen Profilen üblich, mit Sicherheit nicht an der Oberfläche, sondern in tieferen Bereichen.

Nach der Bildung des phosphatführenden Laterits erfolgte eine relative Hebung des Arbeitsgebiets bei gleichzeitiger Erosion des obersten Profiltails. Im weiteren Verlauf des Erosionsprozesses wurden tiefe Täler eingeschnitten, die das ursprünglich einheitliche lateritische Plateau in die vier heute noch existierenden Erhebungen zerteilten.

Ein Teil des Verwitterungsschuttes verblieb im Inselbereich und bildet heute die Konglomeratlinsen im Süden und Nord-osten von Itacupim. Danach erfolgte eine relative Absenkung des Gebiets. Dabei wurden die in Itacupim vorhandenen Täler überflutet und teilweise mit klastischen Sedimenten gefüllt. Die Bildung der Konglomeratlinsen und der klastischen Sedimente (tonige Sande) erfolgte wahrscheinlich noch im Pleistozän.

Eine erneute relative Hebung nach Ablagerung der klastischen Sedimente führte zu einer Reaktivierung der Erosion bzw. zum derzeitigen Bild.

Die beschriebenen relativen Hebungen und Senkungen des Arbeitsgebiets sind wahrscheinlich mit den eustatischen Schwankungen des Meeresspiegels im Quartär verknüpft. Wie im Kap. 6 gezeigt wird, ist dabei aber ein Einfluß von Bruchtektonik nicht auszuschließen.

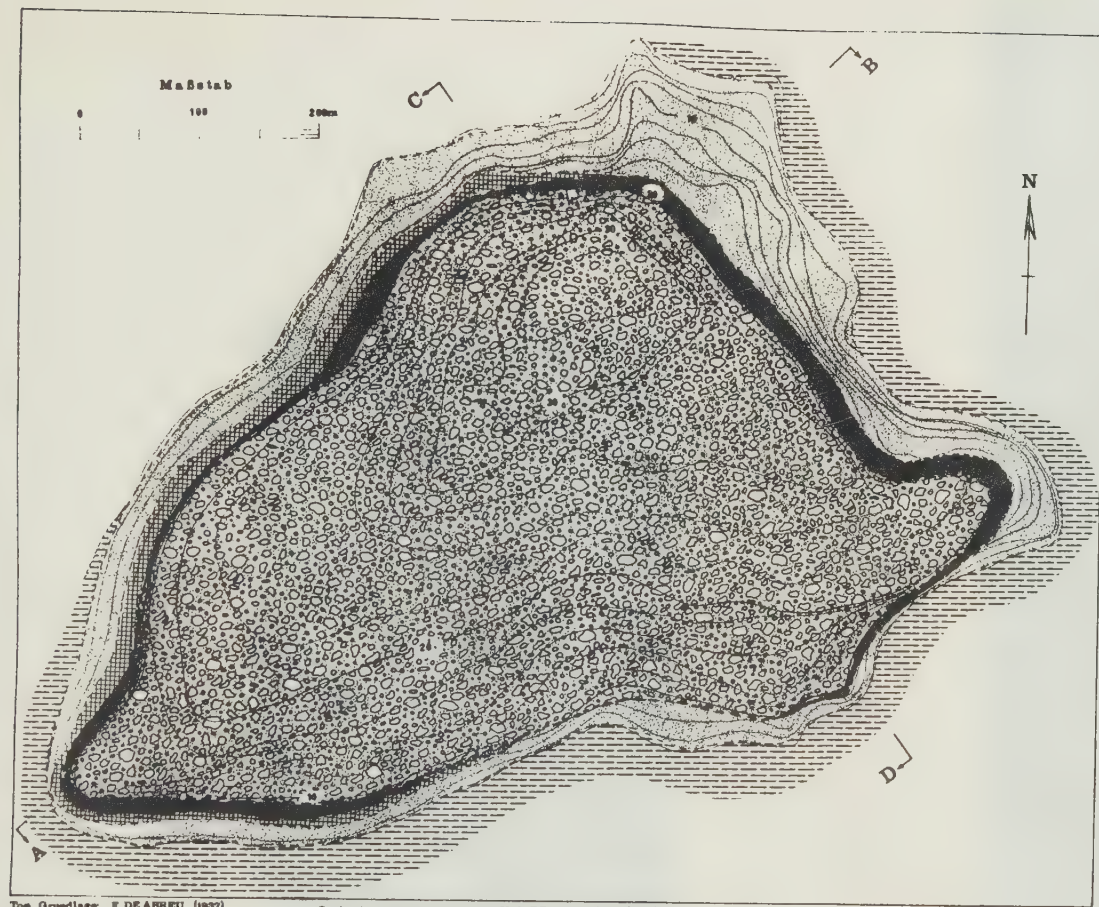
3.4. Die geologischen Verhältnisse auf Trauira

Auf Trauira sind lediglich der obere Teil des lateritischen Profils und die jüngere Sedimentbedeckung aufgeschlossen (Abb. 8). Über Schächte konnte die Horizontfolge des Profils bis zum obersten Teil des Kaolinithorizonts beobachtet werden.

3.4.1. Aufgeschlossener Teil des lateritischen Profils in Trauira

Der in Schächten noch erfaßbare oberste Teil des Kaolinit-Horizonts besteht aus weißem, fast reinem Kaolinit, der nur selten rote Flecken von Eisenhydroxiden aufweist. Die gesamte Mächtigkeit des Kaolinithorizonts beträgt nach Kernbohrungen ca. 25 m. Obwohl sein Hangendes etwa 5 m über dem Meeresspiegel liegt, ist er auf der Insel nicht aufgeschlossen, da er von jüngeren Sedimenten bedeckt ist.

Der Phosphathorizont tritt an den Plateauabhängen zutage. Bei ihm sind zwei Zonen zu unterscheiden. Die untere, 5 m mächtige Zone, besteht aus weißen Phosphat-Oolithen, die meistens von einer dünnen Eisenhydroxid-Schicht überzogen sind. Bei der oberen, ebenfalls 5 m mächtigen Zone handelt es sich um röhrenförmig ausgebildete Phosphatmassen (Abb. 9). Die senkrecht stehenden Röhren weisen eine Länge von bis zu 2,5 m und einen Durchmesser von bis zu 30 cm auf; sie sind



GEOLOGISCHE KARTE DER INSEL

TRAUIRA

HOLOZÄN

- Gehängeschutt
- Strandsedimente
- Schwarze Tone

PLIO-PLEISTOZÄN

- Eisenkruste
 - Röhrensone
 - Oolith-Zone
 - Kaolinit-Horizont
- Phosphat-Horizont

- Isotypen
- Kontakt



Abb. 8 - Geologische Karte von Trauira

·
·
·
·
I
I
J
l
£
£



Abb. 9 - Röhrenbildung im Phosphat-
horizont von Trauira

vor allem im obersten Teil dieser Zone vertreten. Die beschriebenen Röhren sind für lateritische Profile charakteristisch. Sie entstehen durch die vertikale Wasserführung innerhalb des Profils und bestätigen damit seine autochthone Entstehung.

Die Mächtigkeit des Phosphathorizonts von Trauira vermindert sich nach Westen hin. Während sie im Osten etwa 10 m beträgt, liegt sie im Westen bei nur etwa 8 m. Auch der Gehalt an Eisenhydroxiden und die damit verbundene Färbung variiert von Stelle zu Stelle. Im Osten ist der Phosphathorizont wegen des niedrigen Eisengehalts weiß; gegen Westen dagegen nimmt er wegen der zunehmenden Eisenkonzentration eine rötliche Tönung an. Die Drainage bei der Profilbildung war offensichtlich im heutigen Ostteil begünstigt, was auch zu besser ausgebildeten Phosphatröhren in diesem Gebiet führte. Der heutige Ostteil der Insel stellt wahrscheinlich das ursprüngliche Zentrum des fossilen lateritischen Plateaus dar. Die Höhenlage im Osten bei leichter Neigung der Oberfläche bzw. der Kontaktflächen zwischen den Horizonten nach Südwesten hin führen zu einer "Morphologie", wie sie auch in Itacupim zu beobachten ist.

Die "Eisenkruste" weist in Trauira eine Mächtigkeit von ca. 8 m auf. Sie besteht aus roten bis braunen Eisenoxidkonkretionen, die in einem weißen und porösen Phosphatzement ein-

gebettet sind. Im Liegenden sind die Konkretionen sehr unregelmäßig ausgebildet. Ihr Durchmesser beträgt hierbei bis zu 10 cm. Nach oben werden sie kleiner und rundlicher, so daß in den obersten 2 m der "Eisenkruste" eine Eisenoxidpisolith-Zone gebildet wird. Neben den Eisenoxiden treten innerhalb des weißen Phosphatzements dunkelgrüne, radialstrahlige Konkretionen von Eisenphosphaten auf. Diese Konkretionen erscheinen bereits in den obersten 50 cm des Phosphathorizonts, wobei allerdings ihr Durchmesser nur einige mm beträgt. In der "Eisenkruste" sind sie häufiger, wenngleich immer in untergeordneter Menge, und erreichen einen Durchmesser von bis zu 5 cm.

3.4.2. Jüngere Sedimente

In Trauíra ist die Vielfalt an jüngeren Sedimenten nicht so ausgeprägt wie in Itacupim. Hier besteht die Sedimentbedeckung lediglich aus rezenten Sedimenten.

Schwarze Tone treten im Osten, Süden und Westen der Insel auf, Strandsedimente sind im Nordwesten aufgeschlossen und Verwitterungsschutt bedeckt die flachen Gebiete, die sich von den Plateauabhängen bis zum Rand der Insel ausdehnen. Wegen dieser Überdeckung ist der Kaolinithorizont an keiner Stelle der Insel aufgeschlossen.

3.4.3. Geologische Entwicklung von Trauira

Die Bildung des Profils von Trauira erfolgte ebenfalls im Pliozän oder im Plio-Pleistozän, wie im Kap. 6 gezeigt wird. Nach der Profilbildung erfuhr auch Trauira eine relative Hebung, die die Erosion des obersten Profilteils verursachte. Produkte dieser Erosionsphase, wie etwa die Konglomeratlinsen von Itacupim, sind allerdings in Trauira nicht mehr zu finden. Die Ausbildung von Tälern sowie die Zerteilung des ursprünglichen ausgedehnteren Lateritplateaus muß ebenso angenommen werden. Nur ein Teil des ursprünglichen Plateaus dürfte demgemäß erhalten geblieben sein: es bildet das heutige Trauira.

Der Hebungsperiode folgte eine relative Absenkungen der Insel, wobei mehr als die Hälfte des lateritischen Profils unter Meeresniveau abtauchten. Ob sich die Insel in einer rezenten Hebungsphase befindet, bleibt noch zu klären. In dieser Arbeit jedenfalls lassen sich hierfür keine Beweise erbringen. Sicher ist nur, daß Trauira und Itacupim die Hebungen und Senkungen des Kontinents bzw. die eustatischen Schwankungen des Meeresspiegels nicht in gleicher Weise mitgemacht haben. Dies zeigt sich u.a. darin, daß die Basis des lateritischen Profils in Itacupim etwa 20 m über dem Meeresspiegels, die in Trauira etwa 33 m unter dem Meeresspiegels liegt.

4. DIE MINERALOGIE DER LATERITISCHEN PROFILE

4.1. Arbeitsmethodik

Die Proben für die mineralogischen und geochemischen Untersuchungen wurden in senkrechten, 1 m langen Schürfen aus den Schachtwänden und den Steilhängen entnommen. Um die Untersuchung des Basements von Itacupim zu komplettieren, wurde zusätzlich der Ostrand der Insel beprobt.

Die mineralogische Zusammensetzung der Proben wurde mit Hilfe der Röntgenphasenanalyse und der Dünnschliffmikroskopie ermittelt. Die Tonminerale wurden nach dem Schema von WARSHAW & ROY (1961) bestimmt und eingeteilt. Neben der Röntgenphasenanalyse von Pulver- und Texturpräparaten wurde die Ethylenglycol-Methode nach BRUNTON (1955) angewendet. Über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden Kaolinit und Halloysit unterschieden. Zur Phasenbestimmung innerhalb der Smectit-Gruppe wurde auf chemische Verfahren zurückgegriffen. Der jeweilige prozentuale Anteil der im Gestein ermittelten Minerale wurde aus der chemischen Analyse abgeleitet oder über Dünnschliffmikroskopie ermittelt. Die Untersuchung des Schwermineralbestands einiger Proben aus Itacupim wurde freundlicherweise von Prof. Dr. W.A. Schnitzer, Geologisches Institut Würzburg, durchgeführt.

Die röntgenographischen Daten über die nachgewiesenen Phosphatminerale sind im Anhang 1 angegeben.

4.2. Die Mineralogie des Profils von Itacupim

Im Folgenden wird die mineralogische Zusammensetzung des 28 m mächtigen Profils von Itacupim dargestellt. Während die oberen 15 m am östlichen Abhang des Zentralplateaus aufgeschlossen sind, wurden die restlichen unteren 13 m über einen Schacht zugänglich, der bis zum frischen Ausgangsgestein niedergebracht wurde. Die Farb- und Texturunterschiede, die bereits bei den Geländearbeiten die Identifizierung der fünf verschiedenen Horizonte ermöglichten, spiegeln sich auch in der Mineralverteilung innerhalb des Profils wieder (Abb. 10).

4.2.1. Ausgangsgestein

Muttergestein des Profils ist ein "Apatit-Hornblendit" (Abb. 4) mit folgender Modalzusammensetzung:

Hornblende	80%
Apatit	9%
Staurolith	5%
Epidot	4%
Erz	2%

Es handelt sich um einen metamorphisierten Ultrabasit.

4.2.2. Übergangshorizont

Die ersten Verwitterungserscheinungen des Hornblendits lassen

Tiefe

(m)

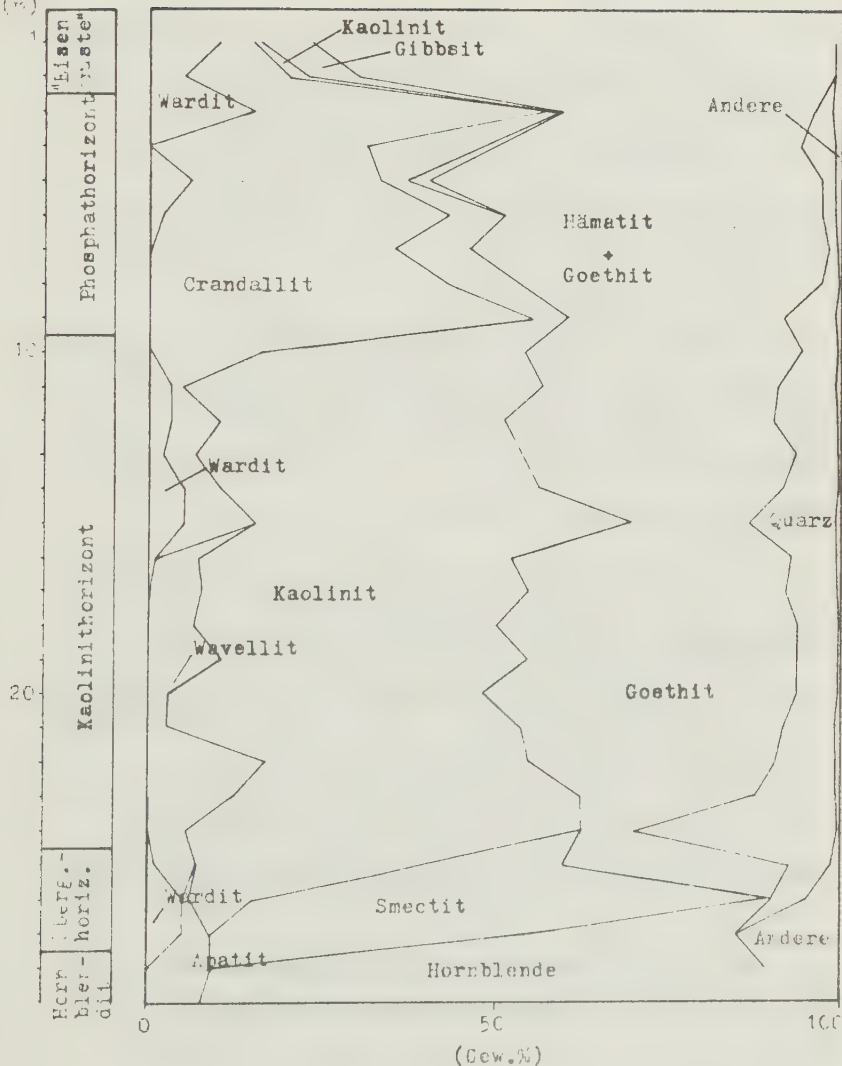


Abb. 10 - Mineralverteilung im Profil von Itacupim; Andere: Stauroolith, Epidot, Anatas, etc)

sich in Dünnschliffen an dem Auftreten von "Tonmineralflecken" auf den Hornblendekristallen erkennen. Die grüne Farbe der Hornblende verblaßt, während sich ihre Kristallränder in eine kryptokristalline Masse aus vorwiegend Fe-reichem Smectit (Nontronit) umwandeln. Der Apatit überzieht sich wenig später mit einer dünnen, erdigen Schicht aus Wardit $(\text{Na,Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 11).

Bereits einen Meter über dem Hornblendit ist das Muttergestein weitgehend zersetzt: In der grünen, erdig-bröckeligen Masse lassen sich zwar röntgenographisch noch Reste von Hornblende nachweisen, doch besteht die aus diesem Niveau entnommene Probe schon vorwiegend aus Smectit.

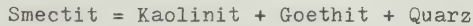
Ab ca. zwei Meter über dem Muttergestein ist Hornblende auch röntgenographisch nicht mehr faßbar. Allerdings zeigen die Röntgendiagramme noch die Reste von Apatit und Wardit; das Auftreten der ersten Kaolinitpeaks weist auf eine beginnende Umwandlung des Smectits hin.

Neben Kaolinit erscheinen Goethit und Quarz. Die Bildung des Goethits ist offensichtlich mit der Umwandlung Smectit-Kaolinit verknüpft, da bei dieser Reaktion Eisen freigesetzt wird.

Die Körngröße des hier auftretenden Quarzes reicht von 20 bis 100 μm . Da der Quarz im Hornblendit selbst nicht vorhanden ist, und unter den lokalen Gegebenheiten auch eine

Herkunft aus Gneisen ausgeschlossen werden kann, muß es sich um eine Neubildung handeln. Sie erfolgt wahrscheinlich durch Rekristallisation der bei der Umwandlung Smectit-Kaolinit freigesetzten Kieselsäure.

Der Zerfall des Smectits läßt sich also formal wie folgt beschreiben:



Die Anteile an Kaolinit, Quarz und Goethit steigen nach oben hin stark an, während Smectit stark abnimmt und sich der Apatit zum größten Teil in Wardit umwandelt. Im Hangenden des Horizonts wird Wardit durch Wavellit ($\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) ersetzt; der Smectit ist völlig verschwunden und Kaolinit das Hauptmineral.

Die Transformation von Smectit in Kaolinit im Übergangshorizont manifestiert sich auch in einem Farbwechsel von Grün nach Rötlich-Gelb; sie ist etwa 3 m oberhalb des Apatit-Hornblendits abgeschlossen: der Übergangshorizont geht in den Kaolinit-Horizont über.

Die Verwitterung im Übergangshorizont läßt sich also in zwei Zersetzungsreaktionen schematisieren:

a) die Transformation der Phosphate gemäß



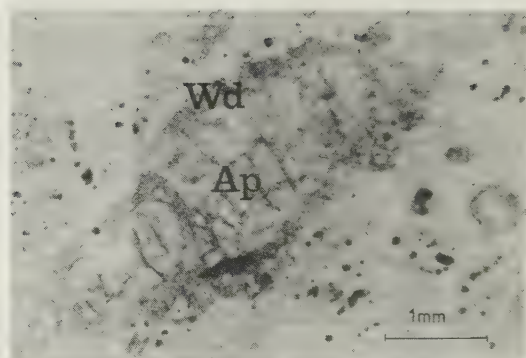


Abb. 11 - Umwandlung von Apatit (Ap) in Wardit (Wd) im Übergangshorizont von Itacupim. Dünnschliffmikrofotographie, Nic. //

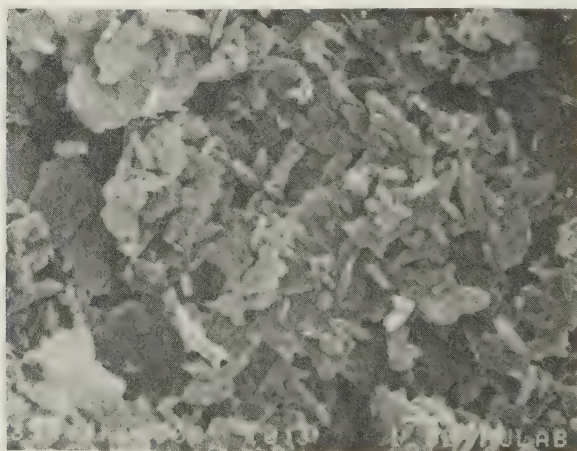
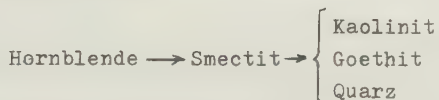


Abb. 12 - Kaolinit (Plättchen) und Halloysit (strengelige Aggregate) im Kaolinit horizon von Itacupim. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

b) die Transformation des Silikats (Hornblende) gemäß



4.2.3. Kaolinithorizont

Die Paragenese Kaolinit-Quarz-Goethit ist für den gesamten Bereich des Kaolinithorizonts charakteristisch. An Phosphaten erscheint zusätzlich Wavellit in den unteren 9 m dieses Horizonts, bis er ca. 6 m vor Übergang in den Phosphathorizont durch Crandallit $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Wardit ersetzt wird. Kaolinit als Hauptmineral ist stets von Halloysit begleitet (Abb. 12); der Anteil an Kaolinit + Halloysit schwankt zwischen 40 und 50 Gew.%.

Der Goethitgehalt steigt zum Hangenden hin an und erreicht in den mittleren bis oberen Horizontbereichen etwa 35 Gew.%. Der Quarzgehalt sinkt bis etwa 1 m oberhalb des Horizontbasis von 25 auf 8 Gew.% ab, um dann bis zur Hangendfläche annähernd konstant zu bleiben. Der Gehalt an Phosphatmineralen (Crandallit + Wavellit + Wardit) schwankt zwischen 5 und 17 Gew.%.

4.2.4. Phosphathorizont

Der Übergang vom Kaolinit- zum Phosphathorizont ist durch eine starke Zunahme des Phosphatgehaltes bei gleichzeitiger Abnahme des Kaolinitanteils gekennzeichnet. Hauptminerale mit 36 - 57 Gew.% sind hier Glieder der Mischkristallreihe Crandallit ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - Goyazit ($\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ihre Zusammensetzung schwankt von etwa $\text{Cr}_{65}\text{Gz}_{35}$ bis zu fast reinem Crandallit, wobei allerdings keine Gesetzmäßigkeit in der Verteilung von Ca- und Sr-reichen Gliedern innerhalb des Horizonts festgestellt werden konnte. Wardit ist mit max. 15 Gew.% im obersten Horizontteil vertreten.

Eisenoxide und -hydroxide sind die zweitwichtigsten Komponenten des Horizonts. Sie bilden rote bis braune Konkretionen, die im Phosphatzement eingebettet sind. Die im Liegenden vorherrschenden Goethitkonkretionen werden zum Hangenden hin von Hämatitkonkretionen abgelöst, die im Hangenden bis zu 50 Gew.% ausmachen.

Quarz und Kaolinit sind untergeordnete Bestandteile, Gibbsit wurde in einer Probe als akzessorische Komponente identifiziert: er ist mit Crandallit submikroskopisch verwachsen und läßt sich nur röntgenographisch nachweisen.

4.2.5. "Eisenkruste"

Der Übergang des Phosphathorizonts in die "Eisenkruste" manifestiert sich in einem sprunghaften Anstieg an Eisenoxiden: Hauptmineral mit einem Gewichtsanteil von ca. 70% wird Hämatit. Im Phosphatzement tritt neben Crandallit auch Wardit auf, wobei jedoch die Phosphatminerale insgesamt stark abnehmen. Gibbsit nimmt zu, überschreitet aber nirgends 10 Gew.%. Kaolinit bleibt weiterhin als ein untergeordneter Bestandteil erhalten, während Quarz völlig verschwindet.

4.2.6. Die Schwerminerale

Der Schwermineralbestand von vier Proben aus Itacupim (Gneis, Hornblendit, Übergangshorizont über dem Hornblendit und Phosphathorizont) ist in Tabelle 2 angegeben. Die Schwermineralverteilung liefert wichtige Hinweise auf ihre Resistenz gegenüber lateritischer Verwitterung. Sie wird nachstehend im einzelnen besprochen:

Hornblende zeigt unter allen nachgewiesenen Phasen die geringste Verwitterungsresistenz. Vom wichtigsten Bestandteil im Hornblendit wird sie zur akzessorischen Phase im Übergangshorizont und verschwindet vollständig im Phosphathorizont. Dies gilt größtenteils auch für Epidot, der bei dieser Untersuchung zusammen mit Hornblende erfaßt wurde.

	Apatit + Al-Phosphate	Staurolith	Hornblende ¹	Anatas	Zirkon	Rutil	Turmalin
Phosphathorizont	99 (-)	- (4,4)	-	-	<1 (88)	- (6,6)	- (1)
Kaolinithorizont							
Übergangshorizont (über Hornblendit)	42	29	4	25	-	-	-
Hornblendit	32	21	47	-	-	-	-
Gneis	8	57	30	-	5	-	-

Tabelle 2 - Verteilung der Schwerminerale in Proben aus Itacupim (Modalanteile des gesamten Schwermineralbestandes). Die Werte in den Klammern geben die Mineralanteile nach Behandlung der Probe mit HCl an. (1) enthält zum Teil Aktinolith und Epidot. (-) nicht nachgewiesen.

Apatit ist gegenüber den relativ milden Verwitterungsbedingungen des Übergangshorizonts recht stabil und stellt hier die häufigste Schwermineralphase dar. Im Kaolinit- und im Phosphathorizont wird Apatit weitgehend von Crandallit ($D = 2,91$) verdrängt, der hier praktisch die einzige Schwermineralphase darstellt.

Anatas ist eine Neubildung des Übergangshorizonts. Er zerfällt jedoch wieder in den oberen Profilbereichen und ist im Phosphathorizont nicht mehr nachweisbar.

Staurolith ist wichtiger Bestandteil der Schwermineralassoziationen im Hornblendit und im Gneis. Unter den milden Bedingungen des Übergangshorizonts ist Staurolith weitgehend stabil. Dies gilt aber offensichtlich nicht mehr für die oberen Profilbereiche, so daß er im Phosphathorizont nur noch untergeordnet auftritt. Dieses Verhalten von Staurolith ist insofern bemerkenswert, als er normalerweise eine relativ hohe Verwitterungsresistenz aufweist. Unter den Bedingungen lateritischer Verwitterung wird er gemäß diesen Untersuchungen offensichtlich zersetzt.

Zirkon konnte im Hornblendit selbst nicht nachgewiesen werden; auch im Übergangshorizont ist er nicht vertreten. Nur im Phosphathorizont erscheint etwas Zirkon neben Crandallit als praktisch einzige Mineralphase; allerdings macht er weit weniger als 1% des gesamten Schwermineralbestands aus.

Nach Behandlung mit Salzsäure und Zerstörung der Phosphate bleibt Zirkon neben Rutil und Turmalin als einziges Schwermineral nachweisbar. Dies bestätigt einmal die hohe Verwitterungsresistenz des Zirkons, zeigt aber zum anderen, daß eine gewisse laterale Beeinflussung durch Gneis feststellbar ist. Sie läßt sich allerdings nicht quantitativ erfassen, weil sich der verschwindend geringe Zirkonanteil in der Gesamtprobe nicht exakt ermitteln läßt und damit eine Korrelation mit Zirkon in den Gneisen des Arbeitsgebiets nicht möglich ist.

Rutil läßt sich ebenfalls erst nach Behandlung mit HCl als akzessorisches Schwermineral des Phosphathorizonts nachweisen. Wegen seiner sehr hohen Verwitterungsresistenz kann er dem Profil nur in Spuren zugeführt worden sein. Allerdings läßt sich weder im Hornblendit noch in den Gneisen Rutil nachweisen. Als möglicher Rutillieferant kommen damit nur die Grünschiefer des Basements in Betracht.

Turmalin wird ebenfalls erst nach Behandlung mit HCl im Phosphathorizont nachweisbar, erscheint jedoch in außerordentlich geringer Menge ($<1\%$). Er könnte aus Turmalinführenden Quarzgängen des Basements stammen, die sowohl den Hornblendit wie die Gneise durchschlagen.

Insgesamt läßt die Schwermineralanalyse keine eindeutigen

Aussagen über die Autochthonie des phosphatführenden Laterits von Itacupim zu. Deutlich wird jedoch, daß gegenüber lateritischer Verwitterung lediglich Schwerminerale der ultra-resistenten ZTR-Assoziation (Zirkon-Turmalin-Rutil) stabil sind. Abgesehen von Neubildungen wie Crandallit erweisen sich alle Schwerminerale des Muttergesteins als instabil; dies gilt ganz besonders auch für Staurolith.

4.3. Die Mineralverteilung im Profil von Trauira

Die mineralogischen Untersuchungen in Trauira beschränken sich auf den oberen Teil des lateritischen Profils. Über den unteren, nicht aufgeschlossenen Profiltail, liegen Bohrkernuntersuchungen von BRANDT (1932) und COSTA et alii (1977) vor. Die in diesen Untersuchungen nachgewiesene Horizontfolge von etwa 50 m (Abb. 28) entspricht der von Itacupim.

In vorliegender wurde ein 18 m mächtiges Teilprofil im Nordosten der Insel untersucht. Die Mineralverteilung innerhalb dieses Teilprofils (Abb. 13) wird nachstehend näher beschrieben.

4.3.1. Muttergestein

BRANDT (1932) fand etwa 33 m unter Meeresniveau ein weitgehend zersetztes Gestein, das überwiegend aus hellgrünem Biotit, Brauneisen und Serizit besteht. Als untergeordnete Bestandteile treten außerdem Epidot, Quarz und Apatit auf.

Tiefe
(m)

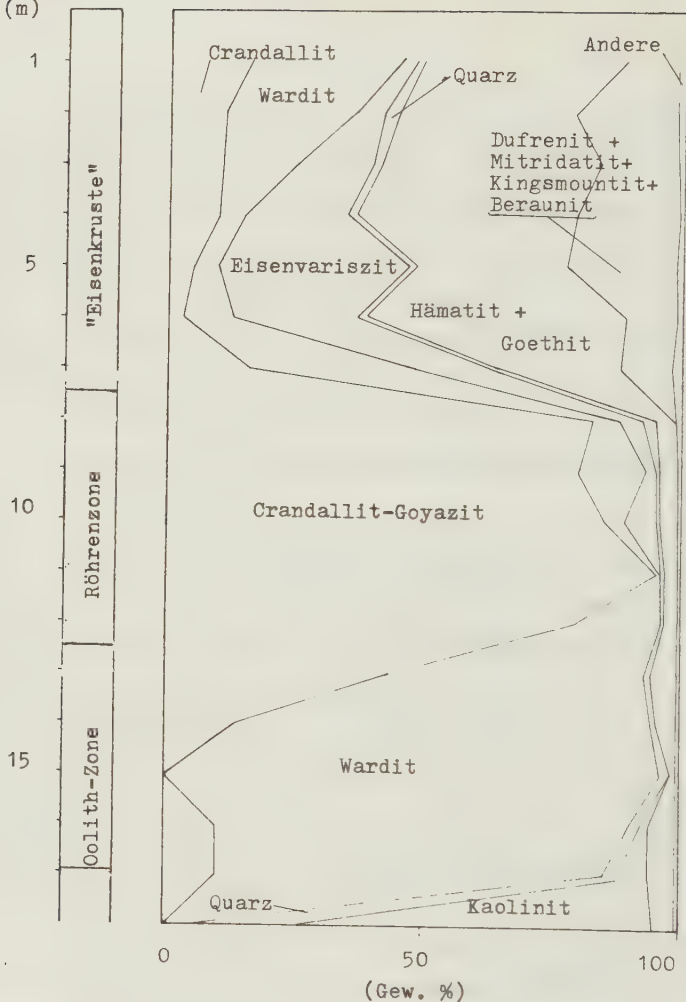


Abb. 13 - Mineralverteilung im Profil von Trauira

Der Autor nahm an, die Zersatzzone eines Diabases erbohrt zu haben. SAKAMOTO (1960) vermutet einen Hornblende-Gneis an der Basis des Profils von Trauira. COSTA et alii (1977) dagegen sprechen von einem "Amphibolit-ähnlichen Gestein" als Inselbasement.

Trotz dieser zunächst widersprüchlichen Angaben scheint nach den petrographischen Beschreibungen das Basement von Trauira dem von Itacupim ähnlich zu sein. Es besteht sehr wahrscheinlich aus Gneis, der von basischen Intrusiva durchsetzt ist. Ultrabasische Gesteine, die in Itacupim wichtige Bestandteile des Basements darstellen, wurden bisher in Trauira allerdings nicht beschrieben. Der von COSTA et alii (1977) erbohrte Amphibolit ist mit etwa 46 Gew.% SiO_2 als "basisch" einzustufen. Auch das von BRANDT (1932) beschriebene Muttergestein ist bei untergeordneten Anteilen an Quarz jedenfalls nicht als ultrabasisch anzusehen.

Nach den Literaturangaben dürfte das Trauira-Basement also einen etwas saureren Charakter als das Basement von Itacupim aufweisen. Das Auftreten von Ultrabasiten in Trauira - möglicherweise in geringerem Ausmaß - ist allerdings nicht völlig auszuschließen, da die Anzahl der bisher auf der Insel niedergebrachten Kernbohrungen bei weitem nicht ausreicht, um die petrographische Zusammensetzung des Basements in allen Einzelheiten aufzuklären.

4.3.2. Übergangshorizont

BRANDT (1932) erwähnt das Auftreten einer 6 m mächtigen, tonreichen Zersatzzone unmittelbar über dem Muttergestein, die er von einer darüberliegenden "Fleckenzone" (Kaolinit-horizont) unterscheidet. Auch COSTA et alii (1977) beschreiben eine grüne Tonschicht zwischen Kaolinit-horizont und Muttergestein. Obwohl die mineralogische Zusammensetzung dieser Tone nicht bekannt ist, so sind sie doch nach ihrer Stellung im Profil mit den Smectiten des Übergangshorizonts von Itacupim zu parallelisieren. Das Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist in diesem Horizont größer als 2 (Abb. 25), so daß wahrscheinlich auch hier Dreischichttonminerale vorkommen.

4.3.3. Kaolinit-horizont

Die Mächtigkeit des Kaolinit-horizonts beträgt etwa 25 m. In seinem obersten Teil besteht er aus weißem, gut kristallisiertem Kaolinit (Abb. 14) mit untergeordneten Anteilen an Quarz und Goethit. Der Gehalt an Eisenhydroxiden ist viel niedriger als in Itacupim, so daß der Horizont rein weiß bleibt. Dies scheint für den gesamten Kaolinit-horizont zutreffen, der nach COSTA et alii (1977) auch in den unteren Horizontbereichen stets weniger als 25 Gew.% Fe_2O_3 aufweist.

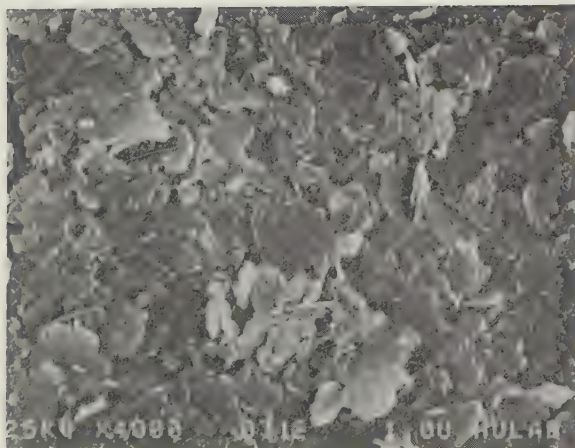


Abb. 14 - Kaolinit aus dem obersten Teil des
'Kaolinithorizonts von Trauira. Rasterelektro-
nenmikroskopische Aufnahme

4.3.4. Phosphathorizont

Die bereits beschriebenen zwei Zonen des Phosphathorizonts von Trauira zeigen nicht nur texturelle, sondern auch mineralogische Unterschiede.

4.3.4.1. Die Oolith-Zone und das Harbortit-Problem

Nach BRANDT (1932) besteht die Oolith-Zone hauptsächlich aus Harbortit - einem von ihm im Profil von Trauira erstmals beschriebenen Mineral der Zusammensetzung

$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Röntgenographische Daten über das neue Mineral wurden allerdings erst für eine spätere Veröffentlichung in Aussicht gestellt.

JUNG weist 1935 darauf hin, daß die Auswertung der Röntgenogramme des Harbortits noch immer nicht erfolgt sei.

Offensichtlich ist dies auch später nicht geschehen, da noch PALACHE, BERMAN & FRONDEL (1951, S. 951) eine eingehendere Untersuchung dieses Minerals empfehlen.

Außer in Trauira wurde Harbortit bislang in keinem anderen Phosphat-Vorkommen beschrieben. Dies führte zu der Annahme, daß Harbortit überhaupt keine selbständige Mineralphase darstelle. So nimmt FLEISCHER (1966) an, daß Harbortit ein Gemenge aus Crandallit und anderen Al-Phosphaten sei.

STRUNZ (1966, S. 477) hält Harbortit für ein Gemenge aus Crandallit und Millisit. Exakte mineralogische Daten über

Harbortit sind jedoch nach wie vor nicht bekannt.

Schon BRANDT (1932) weist darauf hin, das Harbortit in Trauira in Sphärolith- und in Oktaederausbildung vorkommt. Demnach sind die Sphärolithe Hauptbestandteil einer Zone, die zwischen der "Fleckenzone" (hier Kaolinit horizonz genannt) und der Röhrenzone liegt. Oktaedrischer Harbortit käme dagegen überwiegend in Drusen der "Eisenkruste" vor.

Neben den Sphärolithen Brandts, die mit den hier beschriebenen Oolithen identisch sind, konnten in vorliegender Arbeit tatsächlich auch bipyramidale Ausbildungen festgestellt werden, die offensichtlich dem oktaedrischen Harbortit entsprechen; sie lassen sich allerdings sowohl in der "Eisenkruste" wie in der Oolith-Zone nachweisen.

Eine röntgenographische Untersuchung der "Sphärolithe" (Abb. 15) und "Oktaeder" (Abb. 16) zeigt, daß sie, wie BRANDT (1932) bereits richtig erkannte, aus ein und derselben Mineralphase bestehen. Allerdings handelt es sich dabei nicht um ein neues Mineral, sondern um Wardit $(\text{Na,Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 3). In den "Oktaedern" liegt die tetragonale Bipyramide des Wardits vor, wie sie bereits von HULBURT Jr. (1952) bei der Untersuchung von Warditkristallen aus Beryl Mountain (USA) beschrieben wurde.

Auch die von BRANDT (1932) angegebenen physikalischen Eigenschaften des Harbortits entsprechen denen des Wardits (Tabelle 4).

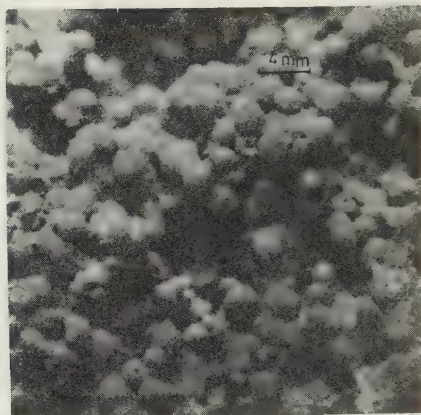


Abb. 15 - Wardit ("Harbortit") - Oolithe
aus Trauira (Oolith-Zone)

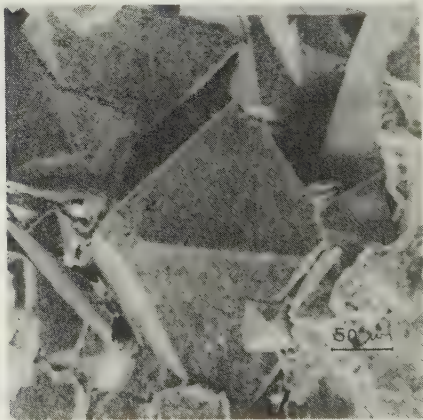


Abb. 16 - Tetragonale Bipyramide des Wardits
("Harbortit"). Rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme

Harbortit ¹			Wardit ²		
I/I _{max}	d (Å)	hkl	I/I _{max}	d (Å)	hkl
8	6,60	101	20	6,63	101
5	5,66	102	20	5,68	102
20	4,97	110	30	4,99	110
100	4,72	103	100	4,74	004, 103
		112	10	4,42	112
13	3,92	113	30	3,94	104, 113
13	3,46	201	20	3,47	201
3	3,29	202			
30	3,10	211	30	3,11	211
40	3,08	203	60	3,085	203
20	3,02	115	20	3,025	115
45	2,993	212	70	2,994	212
20	2,819	213	40	2,825	213
2	2,627	214	10	2,629	214
25	2,584	205	70	2,591	205
6	2,537	107	20	2,539	107
3	2,424	215			
3	2,377	117	10	2,388	117, 008
6	2,255	108	20	2,256	108
6	2,153	207	20	2,156	207
15	2,105	304	40	2,108	
4	2,061	217	10	2,063	
3	2,022	109	10	2,027	

Tabelle 3 - Röntgenographische Daten von "Harbortit" (diese Arbeit) und von Wardit (LINDBERG, 1957).

- 1) $a_0 = 7,044$, $c_0 = 18,883$, $a_0/c_0 = 1:2,681$; $Z = 4$; $D_{\text{kalk.}} = 2,87$
 $D_{\text{gem.}} = 2,87$; Tetragonal $P4_12_12$ (92). $\text{Co}_{K\alpha}$ -Strahl., Fe-Filter.
- 2) $a_0 = 7,04$, $c_0 = 18,88$, $a_0/c_0 = 1:2,6818$; $Z = 4$; $D_{\text{kalk.}} = 2,81$
 $D_{\text{gem.}} = 2,81$; Tetragonal $P4_12_12 - (D_4^4)$ oder $P4_32_12 - (D_4^8)$
 $(a_0 \text{ und } c_0 \text{ in Å})$

	Harbortit (BRANDT, 1932)	Wardit (LARSEN & SHANON, 1930)
Farbe	weiß bis braun	farblos bis blaugrün oder hellgrün
Dichte	2,80	2,81
Härte	5 - 5 $\frac{1}{2}$	5
Optischer Charakter	zweiachsig (+)	einachsig (+); anom. zweiachsig
n _o	± 1,61	1,590
n _e		1,599
Doppelbrechung	schwach	0,009

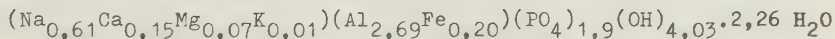
Tabelle 4 - Physikalische Eigenschaften von Harbortit aus Trauira (nach BRANDT, 1932) und von Wardit aus Fairfield, USA (nach LARSEN & SHANON, 1930)

(Tabelle 4). Ebenso zeigen die chemischen Analysen der "Sphärolithe" und "Oktaeder" meist gute Übereinstimmung mit Wardit. Einige Analysen BRANDTS (1932) von "braunen Sphärolithen" bzw. "braunen Oktaedern" zeigen höhere Eisengehalte; sie sind aber sehr wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Goethit bzw. Hämatit in den untersuchten Proben zurückzuführen. Goethit bildet nämlich stets eine dünne Hülle um die Oolithe, wodurch sie eine gelbliche bis bräunliche Färbung annehmen. Erst durch mehrfaches Spülen mit Salzsäure läßt sich die Goethithülle entfernen; die Oolithe nehmen ihre weiße Eigen-

farbe an. Analoges gilt für die Wardite in bipyramidaler Tracht.

Die von BRANDT (1932) angegebenen Analysen "weißer Sphärolithe" bzw. "weißer Oktaeder" stimmen sehr gut mit denen von Wardit überein. Bei der Ermittlung der Mineralformel berücksichtigte er allerdings nicht die Natrium- und Calciumgehalte, so daß "Harbortit" als reines Aluminiumphosphat postuliert wurde.

In vorliegender Arbeit wurde eine Probe aus der Oolith-Zone (Probe 46/ Anhang 2) analysiert und die nachstehend Formel errechnet:



Sie entspricht recht gut der idealen Zusammensetzung des Wardits $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Aus diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß der "Harbortit" Brandts mit Wardit identisch ist, der erstmals von DAVISON (1896) beschrieben wurde. Der Mineralname "Harbortit" sollte nicht mehr verwendet werden.

Wardit ist damit Hauptmineral der Oolith-Zone. Er bildet weiße, radialstrahlige, etwa 2 mm große Oolithe, die diese Zone charakterisieren. Seltener tritt er in gut ausgebildeten, bis 3 mm große Bipyramiden auf, die durch Umkristallisation der Oolithe in Drusen und Spalten entstanden sind. Crandallit, Kaolinit, Goethit und Quarz erscheinen dabei nur in Spuren.

Nach oben hin steigt der Crandallitgehalt jedoch an, wobei die Oolith-Zone ein massiges Aussehen annimmt. Die massige, etwa 50 cm mächtige Schicht aus weißem Phosphat ~~leit~~et zur darüberliegenden Röhrenzone über.

4.3.4.2. Die Röhrenzone

Der Warditgehalt in der Röhrenzone überschreitet an keiner Stelle 15 Gew.%; vielmehr treten hier wieder Glieder der Mischkristallreihe Crandallit-Goyazit in den Vordergrund. Mit einer Zusammensetzung zwischen $\text{Cr}_{63}\text{Gz}_{37}$ bis zu fast reinem Goyazit sind die Mischkristalle allerdings strontiumreicher als in Itacupim. Darüber hinaus läßt sich hier im Gegensatz zu Itacupim eine deutliche Zonierung erkennen: die Sr-reichen Glieder sind bevorzugt in unterem Teil angereichert.

Der Gesamtanteil an Crandallit-Goyazit in der Röhrenzone schwankt zwischen 80 und 95 Gew.%. Als untergeordneter Bestandteil tritt hier zum ersten Mal im Profil Eisenvariszit $(\text{Al,Fe})\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf. Quarz und Goethit bilden mit jeweils weniger als 5 Gew.% akzessorische Minerale.

4.3.5. "Eisenkruste"

Der Übergang der Röhrenzone in die "Eisenkruste" ist durch eine starke Zunahme der Eisenkonkretionen charakterisiert, wobei Goethit weitgehend von Hämatit verdrängt wird. Die

Konkretionen machen bis zu 50 Gew.% der "Eisenkruste" aus.

Im weißen Phosphatzement, in dem die Konkretionen eingebettet sind, tritt mit bis zu 35 Gew.% Eisenvariszit als mengenmäßig wichtigstes Mineral auf. Sein Gehalt nimmt allerdings nach oben hin bis auf weniger als 5 Gew.% in der Zone hämatitischer Pisolithite ab. Der Anteil an Crandallit-Goyazit liegt in der gesamten "Eisenkruste" unter 16 Gew.%. Wardit ist hier stets vertreten; im unteren und im oberen Horizontbereich erreicht sein Anteil bis zu 30 Gew.%. Vor allem im obersten Profilabschluß - in der "Pisolith-Zone" - ist seine bipyramidale Ausbildung häufig zu beobachten.

Eisenphosphate sind über die gesamte "Eisenkruste" verteilt. Sie bilden dunkelgrüne bis braune Konkretionen mit einem Durchmesser bis zu 8 cm. Es handelt sich um radialstrahlige Aggregate aus Dufrenit $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{10}^{3+}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_{12}$ mit untergeordnetem Mitridatit $\text{CaFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Beide Mineralphasen sind in den Konkretionen eng verwachsen und zeigen Ähnlichkeiten in Farbe und Habitus, so daß ihre Untersuchung nur röntgenographisch möglich ist. Die Konkretionen sind meist von hellgrünem bis bräunlichem Beraunit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_5^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Kingsmountit $\text{Ca}_4\text{FeAl}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ überzogen, die durch Umwandlung von Dufrenit bzw. Mitridatit entstanden.

5. GEOCHEMIE

5.1. Arbeitsmethodik

In den Lateritprofilen von Itacupim und Trauira wurden nachstehende Oxide bzw. Elemente quantitativ bestimmt:

SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SrO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , SO_4 , Be, B, Pb, Ga, Cr, Mo, V, Sn, Cu, Y, Zn, Zr, Ni, Co, Sc, La, Nd, Ce und Ba. Im einzelnen wurden die analytischen Bestimmungen wie folgt durchgeführt:

SiO_2 über Gravimetrie;

Al_2O_3 und MgO über Atomabsorptionsspektrometrie (Zeiss AAS FMD 3);

Fe_2O_3 (gesamt) über Manganometrie;

CaO , K_2O und Na_2O über Flammenphotometrie (Zeiss Flammenphotometer PMQ II);

P_2O_5 (über Vanadat-Molybdat-Komplex), MnO (als KMnO_4) und TiO_2 (mit Thioglycolsäure) über Spektralphotometrie;

SrO über Flammenphotometrie (in Trauira) und Bogenemissionsspektroskopie (in Itacupim);

Be, B, Pb, Ga, Cr, Mo, V, Sn, Cu, Y, Zn, Zr, Ni, Co, Sc, La, Nd, Ce und Ba über Bogenemissionsspektroskopie.

Die spektroskopischen Analysen wurden an einem 3,4 Ebert-Gitterspektrographen (Gitter: 14.630 Linien/Zoll) durchgeführt. Vor der spektroskopischen Aufnahme wurde jede Probe

mit Spektralkohlepulver RWO im Verhältnis 1:1 verdünnt. Dem Pulver wurden 380 ppm Pd als innerer Standard zugesetzt, darüber hinaus 10 Gew.% NaCl. Jede Probe wurde zweimal analysiert. Die Reproduzierbarkeiten wurden über 10-fach Bestimmungen ausgewählter Proben ermittelt. Die zur Analyse verwendeten Spektrallinien sowie Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeiten sind in Tabelle 5 angegeben. Die Analyseergebnisse im einzelnen können dem Anhang 2 entnommen werden.

5.2. Die Elementverteilung in den untersuchten Profilen

Die Verteilung der Haupt- und Spurenelemente in den lateritischen Profilen ist in den Abb. 17 bis 24 dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben:

Aluminium

Der Al_2O_3 -Gehalt des Hornblendits beträgt 6,8 Gew.%; es ist hauptsächlich in der Hornblende fixiert. Bei deren Zerfall wird das freigesetzte Aluminium in neugebildeten Smectit und Wardit aufgenommen, während eine Reihe mobiler Elemente weggeführt wird. Dies führt letztlich zu einer starken Al-Anreicherung im Übergangshorizont. Die rasche Zunahme des Al-Gehalts endet erst im Kaolinithorizont, wo die mobileren Elemente fast vollständig abgeführt sind. Im gesamten Kaolinithorizont von Itacupim bleibt der Al_2O_3 -Gehalt daher annähernd bei etwa 20 Gew.% konstant. Beim Zerfall des Kao-

Element	Linie (A)	inn. Standard (A)	Nachweisgrenze (ppm)	Reproduzier- barkeit
Be	2348,61	Pd 3421,24	1	5%
B	2497,73	Pd 3421,24	4	7%
Pb	2833,07	Pd 3421,24	1	4%
Cr	2843,77	Pd 3421,24	5	4%
Ga	2943,64	Pd 3421,24	1	7%
Mo	3170,35	Pd 3421,24	2	8%
V	3185,40	Pd 3421,24	3	5%
Sn	3262,33	Pd 3421,24	1	6%
Cu	3273,96	Pd 3421,24	1	4%
Y	3327,89	Pd 3421,24	20	10%
Zn	3345,02	Pd 3421,24	25	11%
Zr	3391,98	Pd 3421,24	20	8%
Ni	3414,77	Pd 3421,24	1	5%
Co	3453,51	Pd 3421,24	1	6%
Sr	3464,46	Pd 3421,24	50	6%
Sc	3911,81	Pd 3634,70	1	5%
La	3988,52	Pd 3634,70	40	10%
Ba	4130,66	Pd 3634,70	10	8%
Ce	4296,68	Pd 3634,70	100	12%
Nd	4303,57	Pd 3634,70	20	12%

Tabelle 5 - Analytische Linien, innere Standards, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeiten der spektroskopischen Analysen

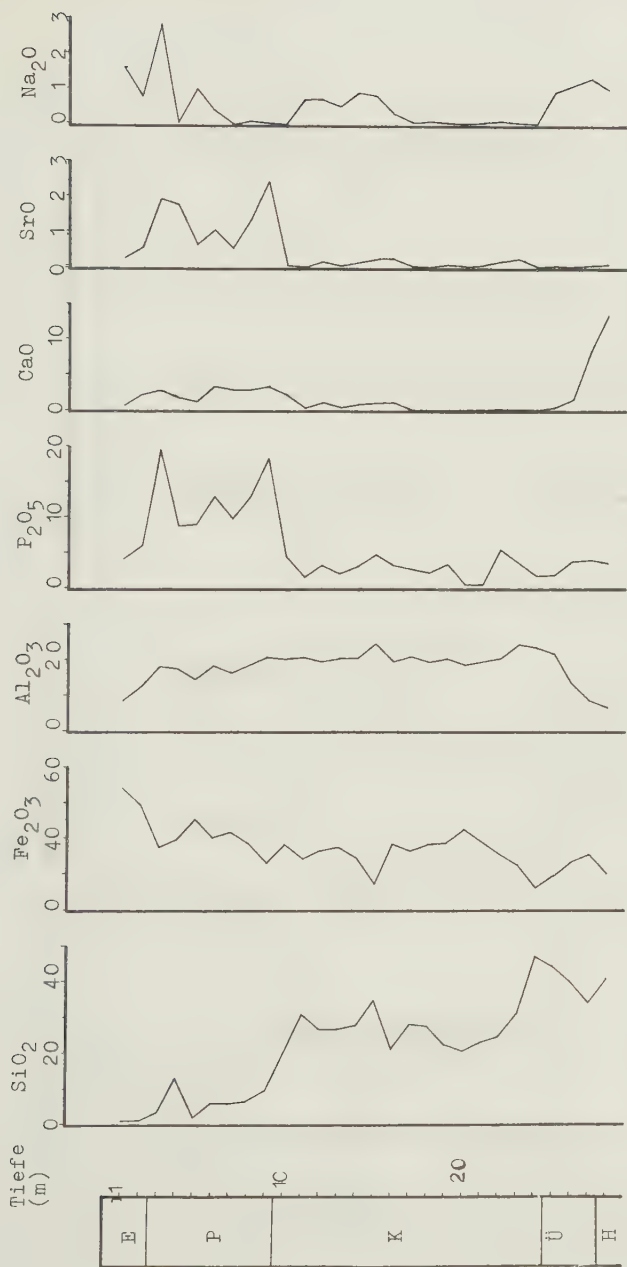


Abb. 17 - Verteilung von SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅, CaO, SrO und Na₂O im Profil von Itacupim (alle Werte in Gew.%). "Eisenkruste" (E), Phosphathorizont (P), Kaolinithorizont (K), Übergangshorizont (Ü), Hornblendit (H)

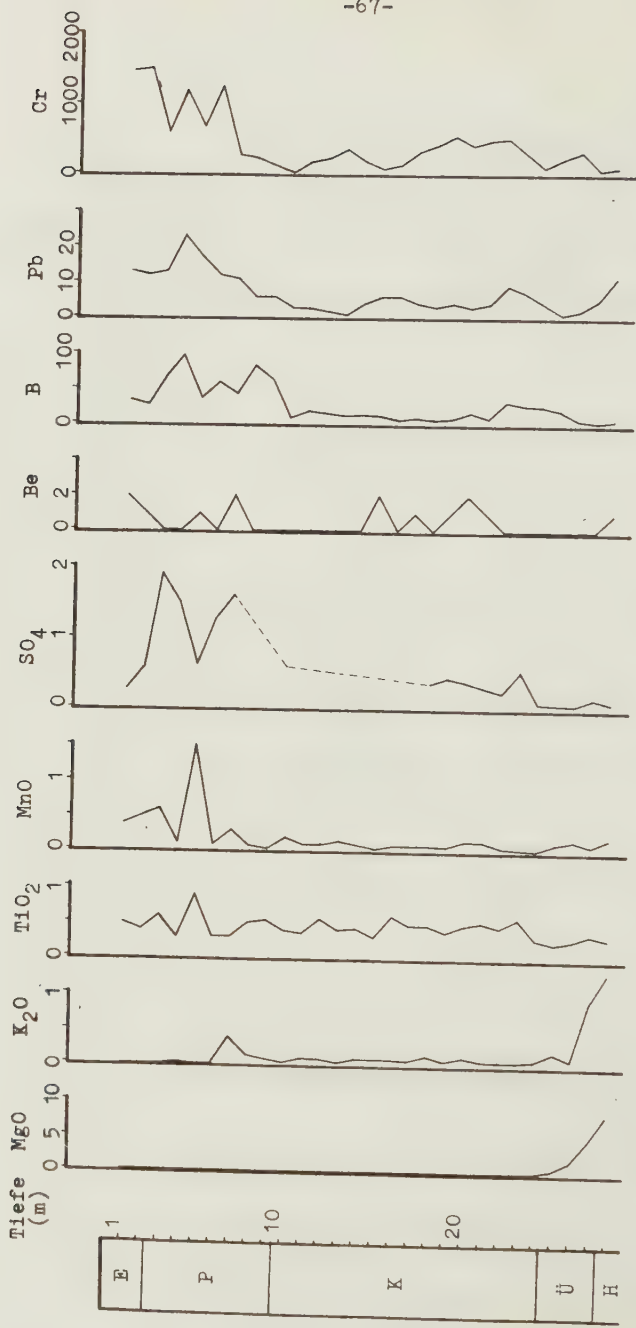


Abb. 18 - Verteilung von MgO, K₂O, TiO₂, MnO, SO₄, Be, B, Pb, und Cr im Profil von Itacupim (Oxide in Gew.%, Elemente in ppm). "Eisenkruste" (E), Phosphathorizont (P), Kaolinithorizont (K), Übergangshorizont (Ü), Hornblendit (H).

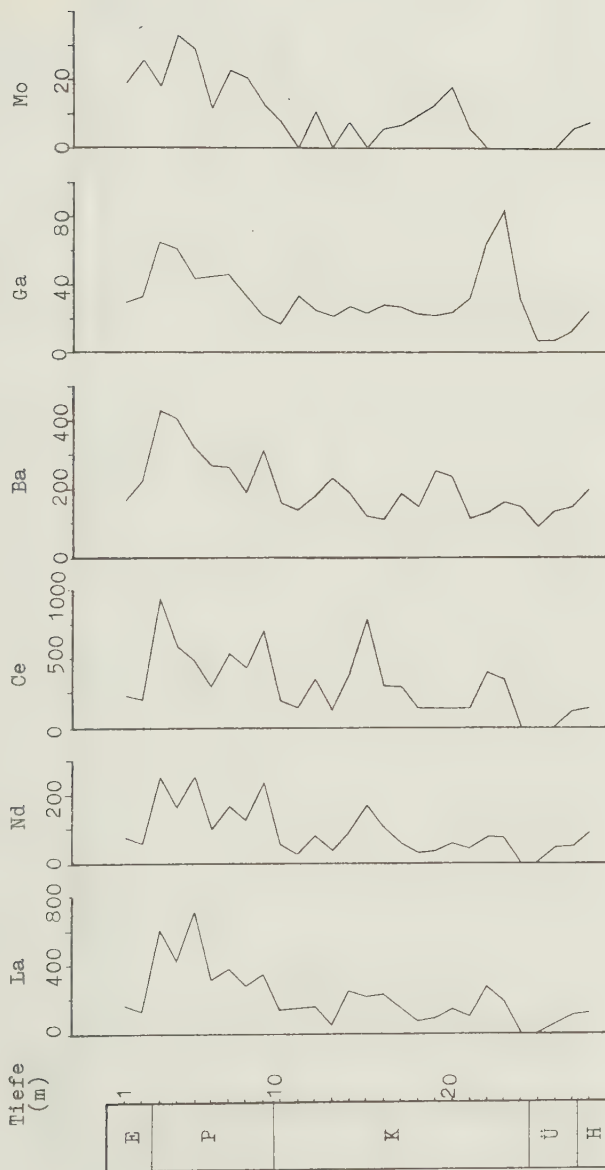


Abb. 19 - Verteilung von La, Nd, Ce, Ba, Ga und Mo im Profil von Itacupim (alle Werte in ppm)
 "Eisenkruste" (E), Phosphathorizont (P), Kaolinithorizont (K), Übergangshorizont (Ü), Horn-
 blendit (H).

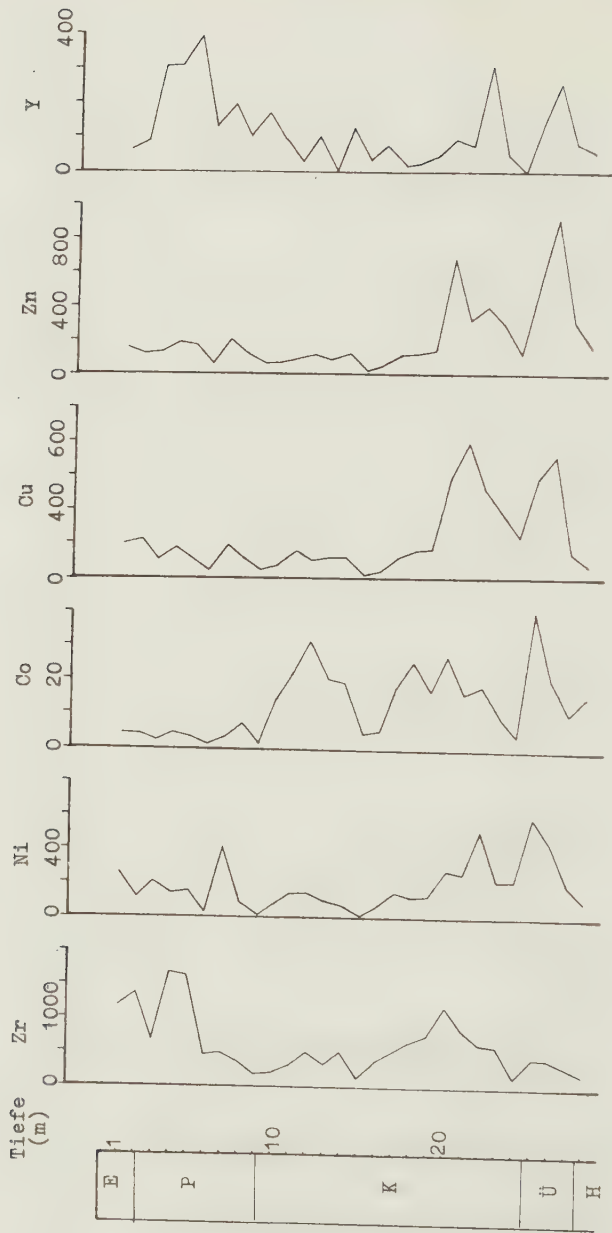


Abb. 20 - Verteilung von Zr, Ni, Co, Cu, Zn und Y im Profil von Itacupim (alle Werte in ppm).
Eisenkruste (E), Phosphathorizont (P), Kaolinithorizont (K), Übergangshorizont (Ü), Horn-
blendit (H).

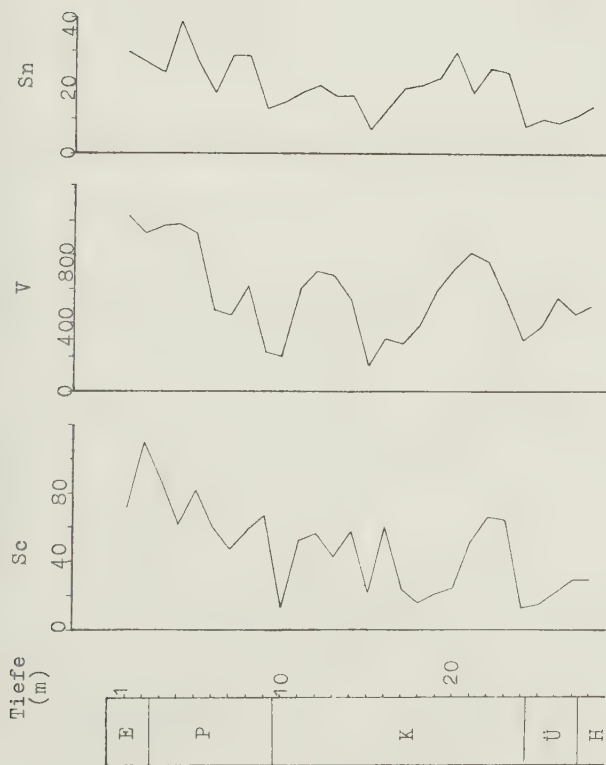


Abb. 21 - Verteilung von Sc, V und Sn im Profil von Itacupim (alle Werte in ppm).
 "Eisenkruste" (E), Phosphathorizont (P), Kaolinitorizont (K), Übergangshorizont (Ü),
 Hornblendit (H).

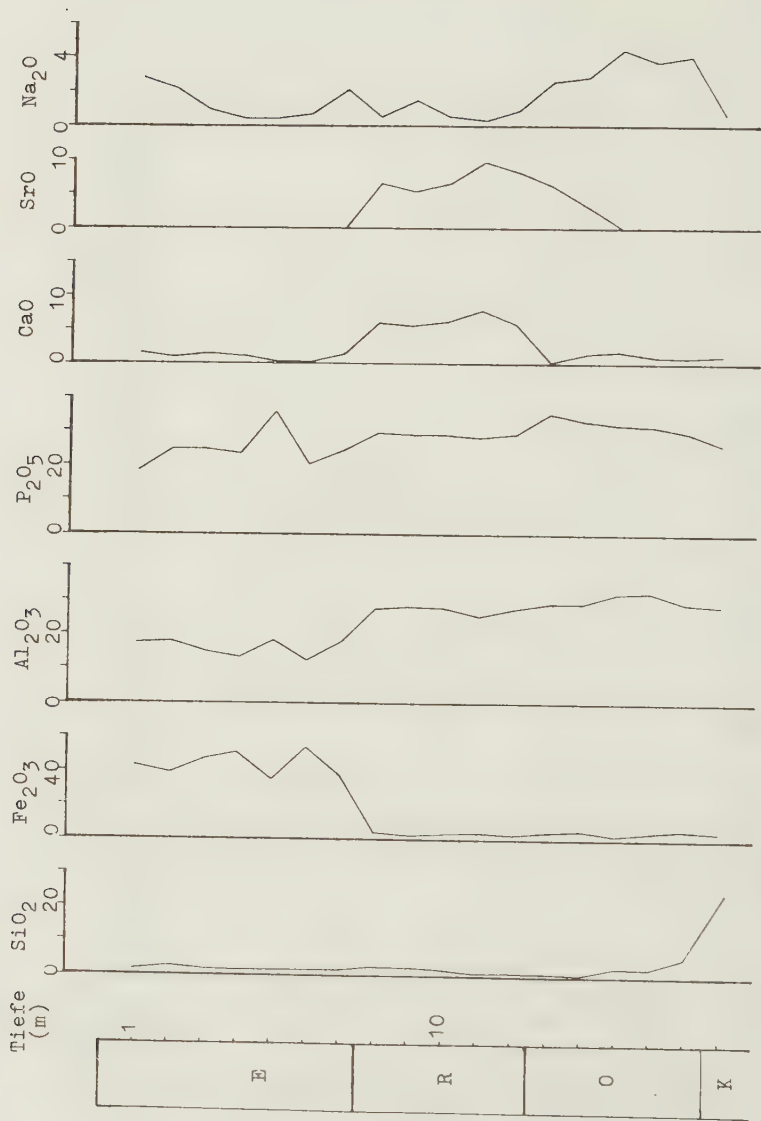


Abb. 22 - Verteilung von SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅, CaO, SrO und Na₂O im Profil von Trauira (alle Werte in Gew.%). "Eisenkruste" (E), Röhrenzone (R), Oolith-Zone (O),

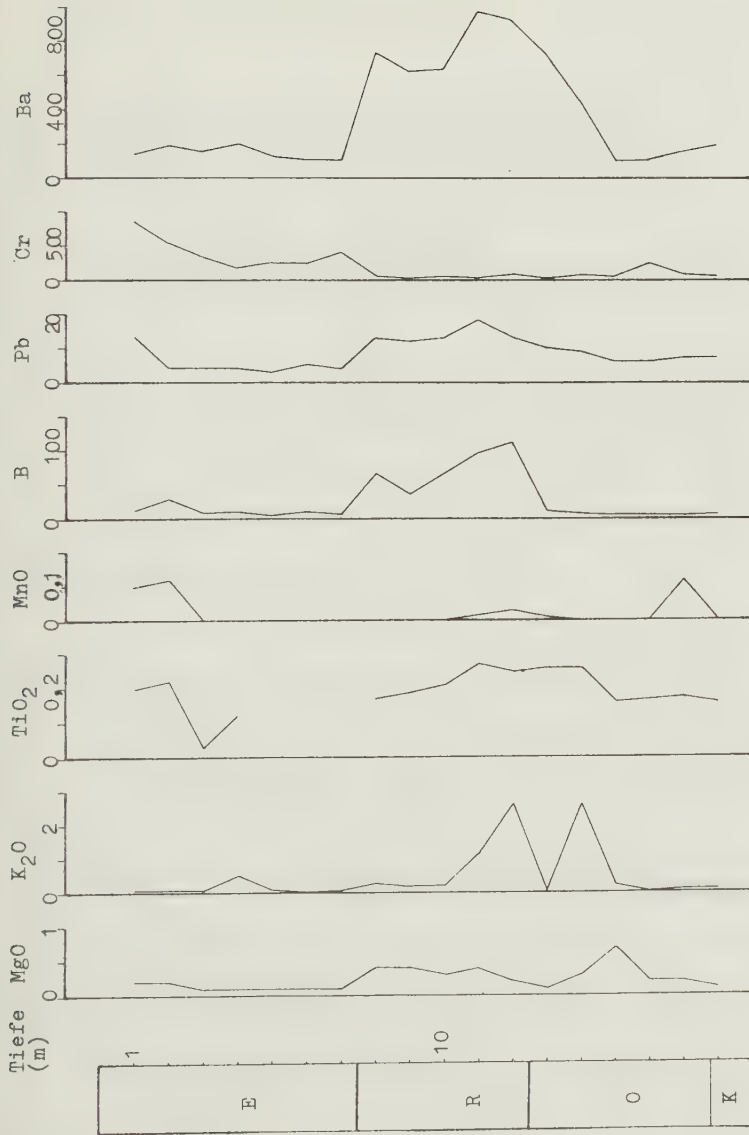


Abb. 23 - Verteilung von MgO, K₂O, TiO₂, MnO, B, Pb, Cr und Ba im Profil von Trautira (Oxide in Gew.%, Elemente in ppm). "Eisenkruste" (E), Röhrenzone (R), Oolith-Zone (O), Kaolinit horizon (K).

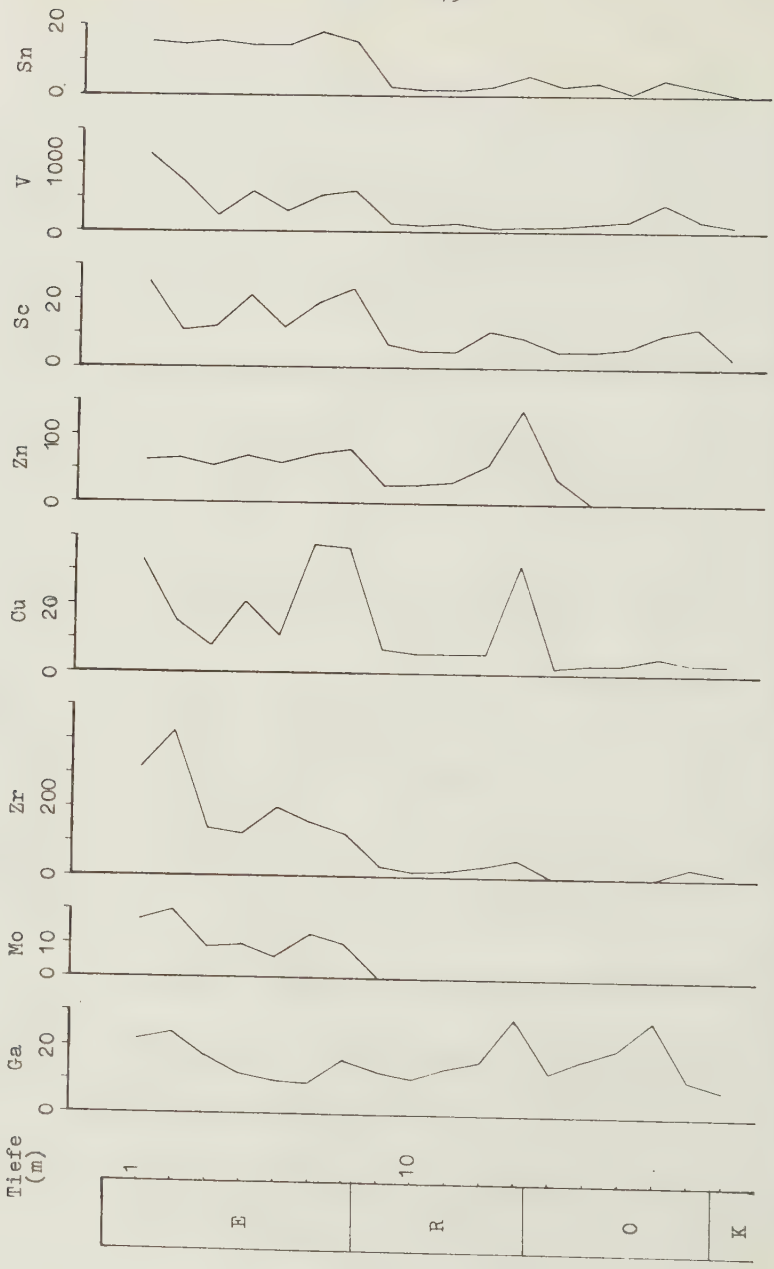


Abb. 24 - Verteilung von Ga, Mo, Zr, Cu, Zn, Sc, V und Sn im Profil von Trauira (alle Werte in ppm). "Eisenkruste" (E), Röhrenzone (R), Oolith-Zone (O), Kaolinithorizont (K).

linits wird Aluminium in Phosphate eingebaut. Hier steht offensichtlich mehr Aluminium zur Verfügung als eingebaut werden kann: der Al_2O_3 -Gehalt nimmt demgemäß im Phosphathorizont leicht ab. Diese Erscheinung setzt sich auch durch die "Eisenkruste" bis zur Oberfläche hin fort.

In Traura ist ein analoges Verhalten des Aluminiums sowohl im Phosphathorizont wie in der "Eisenkruste" zu beobachten. Der Al_2O_3 -Gehalt liegt in der Oolith- und in der Röhrenzone fast konstant bei etwa 30 Gew.% und sinkt in der "Eisenkruste" auf etwa 15 Gew.% ab.

Silizium

Silizium ist im Hornblendit mit 40,5 Gew.% vertreten. Beim Hornblendezerfall nimmt der Siliziumgehalt leicht zu. Sein Anstieg im Übergangshorizont bedeutet jedoch nicht, daß die Mobilität des Siliziums mit der des Aluminiums vergleichbar wäre, da das Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dabei gleichzeitig stark abnimmt (Abb. 25). Während der Mineralumwandlungen im Übergangshorizont wird offensichtlich Silizium deutlich stärker abgeführt als Aluminium. Erst im Kaolinithorizont stabilisieren sich die Gehalte an SiO_2 bei etwa 25 Gew.% mit einem Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ zwischen 1,0 und 1,5. Im Phosphathorizont wird Silizium beim Kaolinitzerfall weitgehend mobil, da sein

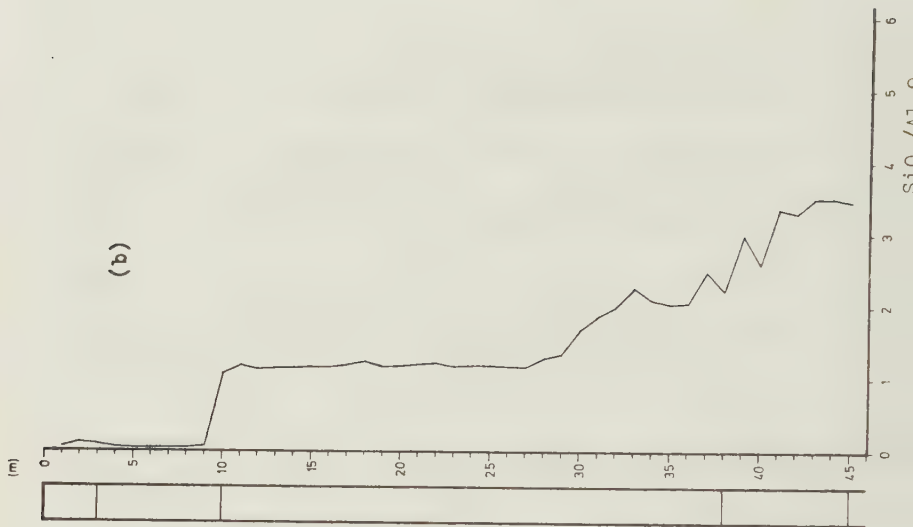
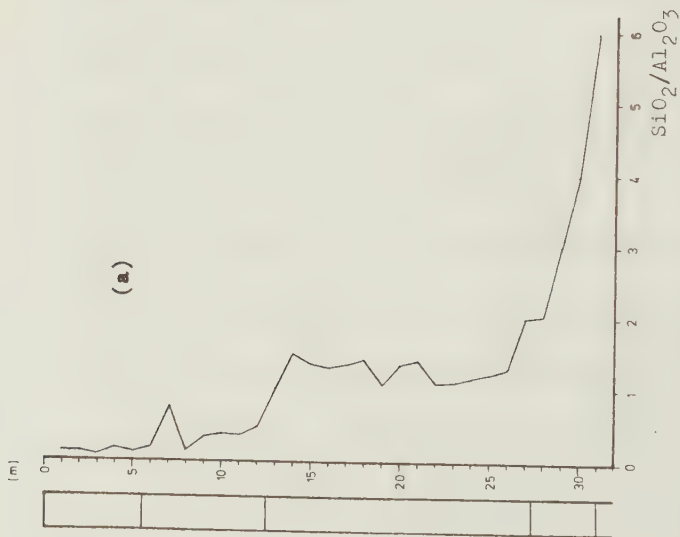


Abb. 25 - Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Itacupim (a) und Trauíra (b). Die Daten von Trauíra stammen aus COSTA et alii (1977).

kleiner Ionenradius ($r_{\text{Si}^{4+}} = 0,48 \text{ \AA}$)^{*} und seine hohe Ladung einen Einbau in die Struktur der Phosphatminerale nicht zulassen. Die Abnahme des Siliziumgehalts, die über die "Eisenkruste" bis an die Oberfläche andauert, wird nur gelegentlich von Quarzkonkretionen unterbrochen.

Eisen

Der Hornblendit enthält 20,1 Gew.% Fe_2O_3 hauptsächlich in den Hornblenden. Bei deren Zerfall wird es im Smectit fixiert, so daß der Eisengehalt an der Basis des Übergangshorizonts zunächst leicht zunimmt. Bei der Umwandlung von Smectit in Kaolinit wird Eisen frei und abgeführt, wodurch sich der Eisengehalt weitgehend erniedrigt. Erst durch die Bildung von Goethit steigt der Gehalt von Fe_2O_3 wieder an, erreicht knapp 37 Gew.% im unteren Teil des Kaolinithorizonts und schwankt im mittleren bis oberen Horizontbereich um etwa 33 Gew.%. Ausgehend von der Basis des Phosphathorizonts steigt Fe_2O_3 nach oben hin kontinuierlich an und erreicht in der "Eisenkruste" bis zu 68,3 Gew.%. Im Gegensatz dazu weist Trauira deutliche Unterschiede im Fe_2O_3 -Gehalt von Phosphathorizont und "Eisenkruste" auf. Die bessere Drainage des

^{*}) Ionenradien nach WHITTAKER & MUNTUS (1970). Soweit nicht anderes vermerkt, beziehen sie sich auf die oktaedrische Koordination (siehe Anhang 3).

Profils begünstigte die Differentiation von Eisen und Aluminium im oberen Profilbereich: Im Phosphathorizont erreicht Fe_2O_3 maximal 6 Gew.%, während es in der "Eisenkruste" auf 54,1 Gew.% ansteigt.

Phosphor

Der Gehalt an P_2O_5 im Hornblendit beträgt 3,6 Gew.%; es liegt überwiegend als Apatit vor. An der Basis des Übergangshorizonts steigt der Phosphorgehalt leicht an, was einerseits auf das verbliebene Resistatmineral Apatit, zum anderen auf neugebildeten Wardit zurückzuführen ist. Erst nach dem Warditzerfall wird Phosphor mobil: sein Gehalt sinkt zum Kaolinithorizont hinab, in ihm nimmt er aber durch Bildung von Wavellit wieder leicht zu. Im Profilbereich mit Wavellit als Hauptphosphat liegt P_2O_5 zwischen 0,5 und 5,6 Gew.%. Eine signifikante Phosphoranreicherung ist erst im eigentlichen Phosphathorizont zu beobachten; sie ist durch das Stabilitätsgebiet von Crandallit und Wardit bedingt. P_2O_5 schwankt je nach Anteil an Goethit bzw. Hämatit zwischen 8,8 und 19,5 Gew.%. Mit abnehmenden Anteil an Phosphatmineralen sinkt auch der Phosphorgehalt in der "Eisenkruste". In Trauira sind analoge Verhältnisse zu beobachten, bei allerdings stets deutlich höheren P_2O_5 -Werten: sie liegen in der Oolith- und in der Röhrenzone um 30 Gew.% und sinken in der "Eisenkruste" nur

auf 18 Gew.% ab. Im Gegensatz zu Itacupim ist hier Phosphor auch in lateritischen Eisenphosphaten fixiert.

Calcium

Der Hornblendit führt 13,3 Gew.% CaO im wesentlichen in Hornblende und Apatit. Beim Zerfall der Hornblende und später des Apatits wird Calcium mobil abgeführt, weil sein Einbau in Wardit trotz der ähnlichen Ionenradien von Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,08 \text{ \AA}$) und Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 1,10 \text{ \AA}$) aus Gründen des Ladungsausgleiches begrenzt ist. Die Folge ist eine kontinuierliche Calciumabreicherung nach oben hin mit weniger als 0,01 Gew.% CaO im Hangenden des Übergangshorizonts. Solch niedrige Gehalte sind bis zum mittleren Teil des Kaolinithorizonts, wo Wavellit das wichtigste Phosphatmineral darstellt, nachzuweisen. Bei der Neubildung von Crandallit wird Calcium in dessen Struktur eingebaut, wodurch der Gehalt an CaO im Phosphathorizont bis zu 3,4 Gew.% ansteigt. Trotz seiner Fixierung im Crandallit bleibt der Gehalt an CaO im Phosphathorizont jedoch stets niedriger als im Hornblendit. Mit dem Crandallit nimmt auch CaO in der "Eisenkruste" wieder ab.

Die Geochemie des Calciums wird also weitgehend von der Kristallchemie der lateritischen Phosphate bestimmt. Calcium wird immer dann immobil fixiert, wenn die Eh, pH-Bedingungen

die Bildung von Crandallit begünstigen; andernfalls bleibt es mobil und wird weggeführt. Dieses Verhalten bestätigt sich auch im aufgeschlossenen Teil des Profils von Trauira: In der Warditzzone schwankt CaO zwischen 1 und 2 Gew.%, während es in der darüberliegenden Crandallitzzone bis auf 7,8 Gew.% ansteigt.

Strontium

Der Hornblendit hat 0,09 Gew.% SrO wahrscheinlich überwiegend in der Hornblende und im Apatit. Beim Zerfall beider Minerale wird Strontium abgeführt, da der große Ionenradius ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,21 \text{ \AA}$) weder seinen Einbau im Smectit noch im Wardit zulässt. Dadurch sinkt SrO im Übergangshorizont auf 0,02 Gew.% ab. Die Bildung von etwas Goyazit an der Basis des Kaolinit-horizonts führt zu einem leichten Anstieg des Strontiumgehalts, doch bleibt er bis zum mittleren Teil des Kaolinit-horizonts im allgemeinen unter dem des Muttergesteins. Erst durch den extrem begünstigten Einbau von Sr^{2+} in Crandallit steigt SrO im Phosphathorizont auf bis zu 3,4 Gew.% an. Mit Abnahme des Crandallits in der "Eisenkruste" geht auch SrO wieder auf 0,3 Gew.% zurück.

Ähnliche Verhältnisse lassen sich in Trauira feststellen, allerdings bei höheren SrO-Werten im Vergleich zu Itacupim: SrO, in der Warditzzone noch unter 0,5 Gew.%, erreicht hier in der Crandallitzzone bis zu 9,9 Gew.%. In der "Eisenkruste"

sinkt es wie in Itacupim mit abnehmendem Crandallitgehalt wieder ab.

Die hohen Strontiumgehalte sind also sowohl in Trauira wie in Itacupim an die Anwesenheit von Crandallit bzw. Goyazit gebunden. Die Fähigkeit des Crandallits, größere Mengen an Strontium einzubauen, wurde zuerst von FRONDEL (1958) festgestellt. Demnach sind Minerale vom Alunittyp, wie z.B. Crandallit, Wirtsminerale für Strontium in Verwitterungszonen, weil hier Ca^{2+} in XIIer Koordination substituiert wird.

FRONDELS qualitative Feststellung läßt sich auf der Basis der chemischen Verteilungsgesetze nach GOLDSCHIMDT (1937) gut verstehen. In oktaedrischer Koordination beträgt der Radius von Ca^{2+} 1,08 Å und der von Sr^{2+} 1,21 Å. Der große Radienunterschied erlaubt nur eine beschränkte Substitution des Ca^{2+} durch Sr^{2+} in Mineralphasen wie Apatit (Ca^{2+} in einer VIer Koordination). In der XIIer Koordination des Crandallits dagegen beträgt der Ionenradius des Ca^{2+} 1,43 Å und der des Sr^{2+} 1,48 Å. Bei einem Radienunterschied von nur 3,5% ist weitgehender Austausch des Calciums gegen Strontium zu erwarten u.z. nicht nur in begrenzter Admission sondern in echter Tarnung.

Bei seinen Untersuchungen über die Crandallitstruktur stellt BLOUNT (1974) fest, daß das Ca^{2+} -Kation etwas zu

klein für die XII koordinierte Position sei. Demnach wäre also der Einbau von Sr^{2+} in Crandallit gegenüber Ca^{2+} sogar energetisch begünstigt d.h., Sr^{2+} würde von Ca^{2+} abgefangen. Hierin ist vermutlich auch die Erklärung für die extreme Anreicherung des Strontiums im Phosphathorizont bei gleichzeitiger Abreicherung des Calciums jeweils im Vergleich zum Muttergestein zu sehen.

Natrium

Der Hornblendit enthält 1 Gew.% Na_2O , überwiegend in der Hornblende. Bei deren Zerfall wird Natrium sowohl in Smectit wie auch im Wardit fixiert. Dies führt an der Basis des Übergangshorizonts zu einem Anstieg des Na_2O -Gehalts bis auf 1,3 Gew.%. Erst bei der Zersetzung von Smectit und Wardit wird Na_2O mobil, so daß in den unteren und mittleren Bereichen des Kaolinithorizonts höchstens 0,1 Gew.% feststellbar sind. Erst in dessen oberen Teil wird Natrium bei erneuter Wardit-Bildung leicht angereichert. In den Profilbereichen mit Crandallitvormacht sinken die Na_2O -Werte allerdings wieder ab, um in der "Eisenkruste" unter Neubildung von Wardit erneut zuzunehmen. Im oberen Profilabschluß überschreitet der Na_2O -Gehalt mit 2,8 Gew.% deutlich den des Muttergesteins. In Trauira wird Natrium mit bis zu 4,5 Gew.% Na_2O vorwiegend in der Colith-Zone fixiert. Wie in Itacupim sinkt der Natriumgehalt in der Crandallitzone, um in der "Eisenkruste" wieder

anzusteigen. In beiden Profilen ist Natrium also gegenüber Calcium und Strontium differenziert: Es wird unmittelbar über und unter den Hauptanreicherungs-zonen dieser Elemente angereichert, nicht in ihnen selbst.

Magnesium

Magnesium ist mit 8,2 Gew.% MgO im Hornblendit hauptsächlich in der Hornblende fixiert. Bei deren Zerfall wird es partiell in den Smectit eingebaut. Beim Smectitzerfall nimmt der MgO-Gehalt bis zum Hangenden des Übergangshorizonts auf 0,1 Gew.% ab; dieser Wert wird auch im Kaolinithorizont nicht überschritten. Der Ionenradius des Mg^{2+} ist mit 0,80 Å zu klein, um seinen Einbau in die Phosphatminerale anstelle von Ca^{2+} oder Na^{+} zuzulassen. Daher bleibt Magnesium auch im Phosphathorizont im Spurenbereich. Radien- und Ladungsunterschiede erlauben auch keinen Einbau in lateritische Eisenminerale, so daß Magnesium praktisch im gesamten Profil sehr mobil bleibt.

Kalium

Der Gehalt an K_2O beträgt 1,3 Gew.% im Hornblendit, wahrscheinlich überwiegend in der Hornblendestruktur. Der Ionenradius des K^{+} läßt mit 1,46 Å nur einen beschränkten Einbau in die Warditstruktur anstelle des Natriums zu, so daß beim Hornblendezerfall Kalium weitgehend abgeführt wird. Folge

davon ist seine starke Konzentrationsabnahme bereits im Übergangshorizont. Der K_2O -Gehalt sinkt dabei bis auf 0,1 Gew.% und verbleibt im gesamten Kaolinit-Horizont in dieser Größenordnung. Nur in die offene Crandallit-Struktur kann Kalium in beschränktem Ausmaß aufgenommen werden. Dies führt zu einem leichten Anstieg des Kaliumgehalts in den Crandallit-Zonen von Itacupim und Trauira; die Konzentrationen bleiben aber deutlich unter der des Muttergesteins.

Titan

Der Hornblendit führt 0,3 Gew.% TiO_2 vermutlich in der Hornblende und im Erz. Innerhalb des gesamten Profils schwanken die TiO_2 -Werte nur leicht und liegen meist etwas höher als im Ausgangsgestein. Die leichte Anreicherung ist einerseits auf Neubildung von Anatas in bestimmten Profilbereichen, andererseits auf den Einbau von Titan in den Kaolinit und in die Phosphatminerale anstelle von Aluminium zurückzuführen. Im Phosphathorizont liegt Titan auch als Rutil vor.

Mangan

Der Mangan-Gehalt des Hornblendits liegt im Spurenbereich (0,2 Gew.% MnO). Im Übergangshorizont wie auch im Kaolinit-Horizont wird Mangan leicht abgereichert. Eine deutliche

Anreicherung bis zu 1,5 Gew.% MnO ist allerdings im oberen Teil des Phosphathorizonts und in der "Eisenkruste" festzustellen. Sie ist wahrscheinlich auf oxidative Immobilisierung in den oberen Profilbereichen zurückzuführen. Das geochemische Verhalten des Mangans ist dadurch teilweise mit dem des Eisens korrelierbar. Seine Hauptanreicherungszone liegt in Itacupim unmittelbar unter der des Eisens. In Trauira fallen beide Zonen zusammen.

Schwefel

Der Schwefel liegt im Hornblendit im Apatit in isomorphem Ersatz von PO_4^{3-} und SO_4^{2-} -Gruppen vor. Die ähnlichen Ionenradien ($r_{\text{S}^{6+}} = 0,20 \text{ \AA}$ und $r_{\text{P}^{5+}} = 0,25 \text{ \AA}$) in IV-er Koordination erlauben den Einbau von $(\text{SO}_4)^{2-}$ in Apatit und anderen Phosphatmineralien anstelle von $(\text{PO}_4)^{3-}$. Dabei wird der Ladungsausgleich über gleichzeitigen Ersatz des Ca^{2+} durch Na^+ oder K^+ erreicht. Aus den genannten Gründen wird Schwefel vorwiegend in die neugebildeten Phosphate eingebaut und sein geochemisches Verhalten ist mit dem des Phosphors korrelierbar: Die höchsten $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Werte des Profils sind demgemäß mit 1,9 Gew.% im Phosphathorizont zu beobachten; sie liegen 20 mal höher als im Muttergestein.

Bor

Der Borgehalt des Hornblendits liegt mit 7 ppm B im unteren Spurenbereich. Er steigt generell nach oben hin an und erreicht mit bis zu 98 ppm B seine höchsten Werte im Phosphathorizont. Der hier bestimmte Turmalin, der im Hornblendit selbst nicht nachgewiesen werden konnte, deutet auf einen lateralen Einfluß anderer Basementgesteine bei der Profilentwicklung hin. Allerdings tritt er in so verschwindend kleinen Mengen auf, daß Bor mit Sicherheit auch in anderen Mineralen eingebaut ist. Der Ionenradius des B^{3+} erlaubt mit $r_{B^{3+}} = 0,20 \text{ \AA}$ den Ersatz von P^{5+} in den Phosphaten, sofern der Ladungsausgleich sichergestellt ist. Dies bestätigen Analysen von Crandallit, in dem bis zu 0,2 Gew.% B beobachtet wurden (OLIVEIRA, 1977).

Beryllium

Die Berylliumgehalte von Itacupim und Trauira liegen in der Nähe der Nachweisgrenze (1 ppm). Der höchste Gehalt (2 ppm) ist sowohl im Kaolinithorizont als auch im Phosphathorizont und in der "Eisenkruste" zu beobachten. Besondere Anreicherungs-zonen sind nicht zu erkennen.

Blei

Der Hornblendit enthält 11 ppm Blei. Wegen des großen Ionenradius ist sein geochemisches Verhalten im Profil weitgehend mit dem des Strontiums korrelierbar. So ist das Blei im Übergangs- und im Kaolinit-horizont gegenüber dem Muttergestein abgereichert. Erst im Phosphathorizont sind höhere Pb-Konzentrationen bis zu 23 ppm nachweisbar und hauptsächlich im Crandallit fixiert. Demgemäß ist das Blei in Trauira in der Röhrenzone angereichert.

Barium

Barium verhält sich analog dem Blei. Sein Gehalt im Hornblendit beträgt 198 ppm. Im Übergangs- und im Kaolinit-horizont liegen die Ba-Konzentrationen im allgemeinen unter denen des Hornblendits. Da Ba^{2+} wegen seines größeren Ionenradius bevorzugt anstelle von Ca^{2+} in Crandallit eingebaut wird, fallen in beiden Profilen die Ba-Maxima mit den entsprechenden Crandallit-zonen zusammen. In Trauira, wo sich der Ba-Gehalt bei Übergang von der Wardit- zur Crandallit-zone vervierfacht, ist dieser Effekt allerdings noch deutlicher ausgeprägt.

Zirkonium

Zirkonium verfünffacht seine Konzentration in Itacupim vom Liegenden zum Hangenden. Die höchsten Werte lassen sich im Phosphathorizont und in der "Eisenkruste" nachweisen. Da es hauptsächlich im Zirkon liegt, ist seine Anreicherung in den oberen Profilbereichen auf die Verwitterungsresistenz dieses Minerals zurückzuführen. Da Zirkon im Hornblendit fehlt, weist sein Auftreten auf einen gewissen Beitrag der Gneise des Inselbasements bei der Profilentwicklung hin; in ihnen bildet Zirkon einen akzessorischen Bestandteil. Die starke Zr-Anreicherung in der "Eisenkruste" ist wahrscheinlich auch teilweise auf seinen Einbau in die Eisenminerale anstelle des Eisens zurückzuführen.

Yttrium

Der Hornblendit enthält 58 ppm Y, wahrscheinlich in der Apatitstruktur. Yttrium ist hauptsächlich im Phosphathorizont angereichert. Wegen seines größeren Radius und seiner höheren Ladung wird es offensichtlich vom Calcium im Crandallit abgefangen. Die leichte Y-Anreicherung im Übergangshorizont und im unteren Teil des Kaolinithorizonts ist wahrscheinlich auf den Ersatz von Magnesium oder Eisen im Smectit zurückzuführen. In Trauíra liegt der Yttriumgehalt stets unter der Nachweisgrenze von 20 ppm.

Seltene Erden

Lanthan, Cer und Neodym liegen im Muttergestein wahrscheinlich im Apatit vor. Ihre Gehalte betragen jeweils 191 ppm für La, 75 ppm für Nd und 351 ppm für Ce. Die Seltenen Erden zeigen im Profil ein ähnliches, insgesamt dem Strontium vergleichbares Verhalten. Ihre Konzentrationen nehmen im Übergangshorizont deutlich ab und liegen an der Basis des Kaolinit-horizonts um die Nachweisgrenzen. Im Kaolinit-horizont selbst erreichen Lanthan und Cer höhere Gehalte als im Muttergestein; nur das Neodym bleibt hier auffallenderweise unter seinem Gehalt im Hornblendit. Alle drei Elemente zeigen aber eine ausgeprägte Anreicherung im Phosphathorizont, die auf den Ersatz von Ca^{2+} im Crandallit zurückzuführen ist.

In Trauira liegen die Konzentrationen der Seltenen Erden stets unter den Nachweisgrenzen. Dies ist wahrscheinlich durch ihre bereits sehr niedrigen Konzentrationen im Muttergestein bedingt.

Gallium

Der Hornblendit enthält 24 ppm Ga. Nach einer starken Abnahme im Übergangshorizont steigt der Ga-Gehalt an der Basis des Kaolinit-horizonts auf 84 ppm. Dieses Maximum ist mit einer Wavellitanreicherung verknüpft, so daß Gallium wahrscheinlich das Aluminium im Wavellit substituiert. Im mittleren und

oberen Kaolinithorizont zeigt Gallium annähernd konstant die gleiche Konzentration wie im Muttergestein. Erst im Phosphathorizont erfährt Gallium mit 87 ppm eine markante Anreicherung, die in der "Eisenkruste" wieder abnimmt. Auch in Trauira wird der Phosphathorizont gegenüber der "Eisenkruste" von Ga bevorzugt. Da es in der Crandallit- wie in der Warditzzone gleichermaßen angereichert ist, ersetzt es offensichtlich das Al^{3+} dieser Phosphate bei annähernd gleichen Ionenradien ($r_{\text{Ga}^{3+}} = 0,70 \text{ \AA}$, und $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,61 \text{ \AA}$). Diese Substitution ist gegenüber der im Kaolinit energetisch begünstigt, wie die höheren Anreicherungsfaktoren des Phosphathorizonts zeigen.

Ga^{3+} bildet also zusammen mit den Seltenen Erden, Y^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , B^{3+} , P^{5+} und S^{6+} eine charakteristische geochemische Assoziation der Lateritprofile.

Chrom

Chrom ist im Hornblendit mit 93 ppm vertreten. Es ist im gesamten Profil von Itacupim und Trauira geochemisch mit Eisen assoziiert und erreicht demgemäß die höchsten Konzentrationen in der "Eisenkruste". Während im Phosphathorizont weniger als 100 ppm Cr zu verzeichnen sind, werden in der "Eisenkruste" mehr als 800 ppm erreicht. Die bevorzugte geochemische Assoziation von Chrom mit Eisen im lateritischen Millieu ist auf die Ähnlichkeit ihrer Ionenradien im 3-wertigen

Zustand zurückzuführen ($r_{Cr^{3+}} = 0,70 \text{ \AA}$ und $r_{Fe^{3+}} = 0,73 \text{ \AA}$).

Scandium

Der Hornblendit weist einen Sc-Gehalt von 29 ppm auf. Dieser nimmt im Übergangshorizont zunächst etwas ab, steigt aber im Kaolinithorizont wieder an. Bei relativ geringen Schwankungen liegt hier der maximale Sc-Wert bei 66 ppm. Eine starke Sc-Anreicherung ist allerdings in der "Eisenkruste" zu beobachten, wo 110 ppm erreicht werden. Dies gilt auch für Traira, wemgleich dort die "Eisenkruste" höchstens 25 ppm Sc aufweist. Dieses Verhalten ist offensichtlich ebenfalls auf die ähnlichen Ionenradien von Sc^{3+} und Fe^{3+} zurückzuführen ($r_{Sc^{3+}} = 0,83 \text{ \AA}$ und $r_{Fe^{3+}} = 0,73 \text{ \AA}$).

Vanadium

Der Vanadiumgehalt schwankt vom Hornblendit bis zum Phosphathorizont im Bereich um 500 ppm. Eine deutliche V-Anreicherung erfolgt erst in der "Eisenkruste", wo es bis auf 1000 ppm ansteigt. Auch in Traira ist Vanadium hauptsächlich in der "Eisenkruste" angereichert. Der Radius von V^{3+} ($0,72 \text{ \AA}$) ist viel kleiner als der von Ca^{2+} und viel größer als der von Al^{3+} , so daß sein Einbau weder in Kaolinit noch in Crandallit möglich ist. Es assoziiert sich daher im lateritischen Milieu mit dem 3-wertigen Eisen.

Molybdän

Der höchste Molybdängehalt im Profil von Itacupim beträgt 33 ppm. Es ist zusammen mit Cr, V und Sc in der "Eisenkruste" angereichert. Dies gilt auch für Trauira. Der Molybdängehalt liegt dort im Phosphathorizont stets unter 2 ppm, erreicht aber in der "Eisenkruste" 20 ppm. Auch hier liegt die Erklärung für die Molybdänanreicherung in der geochemischen Assoziation von Mo^{3+} mit Fe^{3+} wegen der ähnlichen Ionenradien.

Zinn

Der Ionenradius von Sn^{4+} ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,77 \text{ \AA}$) und seine hohe Ladung verhindern den Einbau in Kaolinit und in die Phosphatminerale. Es wird dadurch in der "Eisenkruste" angereichert und erreicht hier knapp 40 ppm gegenüber 14 ppm im Muttergestein. In Trauira sind die Sn-Konzentrationen zwar etwas kleiner, doch ist das gleiche Anreicherungsverhalten zu vermerken. Insgesamt bilden das Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Mo^{3+} und Sn^{4+} eine charakteristische geochemische Assoziation der lateritischen Profile.

Kupfer

Der Cu-Gehalt im Hornblendit beträgt 34 ppm. Er nimmt im Übergangshorizont stark zu, erreicht seine höchsten Werte

im unteren Teil des Kaolinithorizonts und sinkt wieder gegen das Hangende hin ab. Eine leichte Zunahme der Kupferkonzentration erfolgt dann erst wieder in der "Eisenkruste". So erreicht der Cu-Gehalt in der "Eisenkruste" von Trauira zwar nur 37 ppm, liegt damit aber noch höher als im Phosphathorizont. Die Cu-Anreicherung im Übergangshorizont läßt sich durch den Ersatz von Magnesium ($r_{Cu^{2+}} = 0,81 \text{ \AA}$ und $r_{Mg^{2+}} = 0,80 \text{ \AA}$) im Smectit erklären. Seine Anreicherung im Kaolinithorizont und in oberen Profilbereichen ist wahrscheinlich auf Adsorptionsvorgänge, z.B. an Goethit, zurückzuführen.

Nickel

Das geochemische Verhalten des Nickels in den lateritischen Profilen ähnelt dem des Kupfers. Es wird hauptsächlich im Übergangshorizont und geringfügig in der "Eisenkruste" angereichert. In Trauira liegen die Nickelgehalte im Phosphathorizont und in der "Eisenkruste" stets unter 1 ppm, was u.a. auf den nicht-ultrabasischen Charakter des Muttergesteins hinweist.

Cobalt

Der Hornblendit hat 15 ppm Co. Seine Konzentration steigt bis zu 40 ppm im Übergangshorizont an, fällt im Kaolinithorizont aber wieder ab. Schwankungen des Co-Gehalts inner-

halb des Kaolinithorizonts deuten auf eine (adsorptive) Fixierung im Goethit hin. Im Phosphathorizont und in der "Eisenkruste" ist Cobalt gegenüber dem Muttergestein angereichert. Es verhält sich damit wie Cu und Ni und ist wohl zum größten Teil anstelle von Magnesium im Smectit eingebaut.

Zink

Der Zinkgehalt im Hornblendit beträgt 171 ppm. Dieser Wert ist viel höher als der durchschnittliche Zn-Gehalt ultrabasischer Gesteine von 50 ppm (WEDEPOHL, 1971). Hohe Zn-Gehalte scheinen allerdings ein Merkmal der präkambrischen Ultrabasite Südamerikas zu sein (SCHORSCHER, 1980). Der Zn-Konzentration steigt im Übergangshorizont stark an und erreicht dort seinen höchsten Wert im Profil. Gegen das Hangende sinkt die Zn-Konzentration ab und liegt in der "Eisenkruste" unter der des Muttergesteins. Zink wird also, wie Cu, Ni und Co, vorwiegend im Smectit anstelle von Mg^{2+} fixiert und bildet mit diesen Elementen eine weitere charakteristische Assoziation der untersuchten Lateritprofile.

5.3. Diskussion der Elementverteilung

Die bevorzugten Anreicherungs-zonen der chemischen Elemente lassen sich anhand der Durchschnittszusammensetzung der einzelnen Horizonte (Tabellen 6 und 7) leicht erkennen. Angesichts des relativ kleinen Anteils anderer Gesteine ist die chemische Zusammensetzung des Hornblendits als repräsentativ für das gesamte Basement von Itacupim in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6 zeigt, daß die Elementverteilung von Itacupim in erster Linie vom Chemismus des Hornblendits bestimmt wird. Die Assoziation P-Cr-V-Zn-Zr-Ni-Seltene Erden weist in allen Profilbereichen auf den alkalisch-ultrabasischen Charakter des Muttergesteins hin.

Die niedrigeren Cr- und Ni-Gehalte in Trauira (Tabelle 7) bestätigen die Auffassung, daß das Basement in Trauira einen etwas saureren Charakter aufweisen sollte als das Basement von Itacupim.

Die Schwierigkeit, einen verwendbaren Standard zu Berechnungen von Massenverlusten in lateritischen Profilen zu finden, wurde bereits von VALETON (1972, S. 73) erwähnt. Eine Methode zur Abschätzung der relativen An- und Abreicherungen der Elemente im Profil stellt das Verhältnis zwischen dem durchschnittlichen Elementgehalt in einem bestimmten Horizont und seinem Gehalt

	(A)	(Ü)	(K)	(P)	(E)
SiO ₂	40,50	39,30	27,47	6,64	1,20
Al ₂ O ₃	6,80	14,50	20,86	17,88	10,60
Fe ₂ O ₃	20,10	25,87	31,72	39,21	63,75
MgO	8,20	2,42	0,07	0,14	0,05
CaO	13,30	3,43	0,48	2,59	1,55
SrO	0,09	0,04	0,11	1,39	0,42
Na ₂ O	1,00	1,10	0,29	0,62	1,20
K ₂ O	1,30	0,40	0,09	0,10	0,04
TiO ₂	0,30	0,29	0,44	0,49	0,45
P ₂ O ₅	3,60	4,85	2,87	13,00	5,10
MnO	0,20	0,13	0,11	0,39	0,45
SO ₄	0,10	0,11	0,20	0,99	0,42
B	7	10	16	64	36
Pb	11	2	4	13	12
Cr	93	202	291	623	1473
Ga	24	9	32	52	31
Mo	8	2	6	21	23
V	504	461	501	567	883
Sn	14	10	18	26	29
Cu	84	491	248	113	212
Y	58	157	72	232	77
Zn	171	591	186	146	135
Zr	215	392	526	785	1282
Ni	96	409	165	147	188
Co	15	23	17	3	4
Sc	29	22	39	66	91
La	119	56	139	443	146
Nd	88	31	63	188	67
Ce	139	106	262	575	217
Ba	198	124	168	314	197

Tabelle 6 - Durchschnittsgehalte der chemischen Elemente in den Horizonten des Profils von Itacupim: Ausgangsgestein (A), Übergangshorizont (Ü), Kaolinitorizont (K), Phosphathorizont (P), "Eisenkruste" (E). Oxide in Gew.%, Elemente in ppm.

	(K)	(P)	(E)
SiO ₂	21,90	2,01	1,67
Al ₂ O ₃	29,20	29,45	16,37
Fe ₂ O ₃	5,30	4,68	44,33
MgO	0,10	0,32	0,13
CaO	1,30	3,77	1,09
SrO	0,50	4,81	0,09
Na ₂ O	0,70	0,22	1,46
K ₂ O	0,10	0,74	0,15
TiO ₂	0,16	0,21	0,14
P ₂ O ₅	26,70	31,07	24,80
MnO	<0,01	0,02	0,03
SO ₄	nb	nb	nb
B	6	41	11
Pb	7	11	5
Cr	58	78	408
Ga	8	17	16
Mo	<2	<2	12
V	94	147	601
Sn	1	3	16
Cu	3	7	23
Y	<20	<20	<20
Zn	<25	32	66
Zr	18	20	213
Ni	2	<1	<1
Co	<1	<1	<1
Sc	3	8	18
La	<40	<40	<40
Nd	<20	<20	<20
Ce	<100	<100	<100
Ba	187	548	154

Tabelle 7 - Durchschnittsgehalte der chemischen Elemente in den oberen Horizonten des Profils von Trauira: Kaolinithorizont, 1 Probe (K), Phosphathorizont (P), "Eisenkruste" (E). Oxide in Gew.%, Elemente in ppm.

im Muttergestein dar (Tabelle 8).

Betrachtet man die in der Tabelle 8 angegebenen "Anreicherungs-faktoren" der Hauptelemente Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na und K, so fällt auf, daß im Primärstadium lateritischer Verwitterung d.h. bei der Umwandlung des Hornblendits im Übergangshorizont keine wesentlichen Unterschiede zur Verwitterung in Gebieten gemäßigten Klimas festzustellen sind. Die Alkalien und Erdalkalien werden rasch, Silizium und Eisen langsam abgeführt. Aluminium wird am stärksten zurückgehalten. Eine relative geringe Abreicherung an Natrium ist der erste merkliche Effekt des Phosphors im Profil. Die Ursache ist die Bildung von Wardit. Magnesium wird teilweise in den Smectit eingebaut, so daß es weniger abgereichert wird als Calcium.

Im Kaolinithorizont sind alle Hauptelemente mit Ausnahme von Aluminium und Eisen relativ stark abgereichert. Das gleiche gilt für den Phosphathorizont und für die "Eisenkruste". Letztere ist allerdings durch eine relativ starke Anreicherung des Eisens gekennzeichnet. Hervorstechend ist darüber hinaus die Anreicherung von Natrium, die auf die Bildung von Wardit zurückzuführen ist.

Die Anreicherungs-faktoren der Spurenelemente sind ebenfalls in Tabelle 8 angegeben. Nimmt man den jeweils höchsten Anreicherungs-faktor als Charakteristikum für die geochemische

	(Ü)	(K)	(P)	(E)
Si	0,970	0,678	0,164	0,030
Al	2,132	3,068	2,629	1,559
Fe	1,287	1,578	1,951	3,172
Mg	0,295	0,009	0,017	0,006
Ca	0,258	0,036	0,194	0,117
Sr	0,444	1,267	15,400	4,722
Na	1,100	0,295	0,620	1,200
K	0,308	0,069	0,076	0,031
Ti	0,953	1,483	1,633	1,500
P	1,347	0,796	3,611	1,417
Mn	0,665	0,525	1,970	2,250
S	1,100	2,000	9,860	4,250
B	1,476	2,248	9,163	5,071
Pb	0,212	0,376	1,143	1,136
Cr	2,168	3,124	6,696	15,839
Ga	0,361	1,353	2,150	1,292
Mo	0,250	0,725	2,660	2,813
V	0,915	0,994	1,125	1,751
Sn	0,714	1,300	1,826	2,036
Cu	5,841	2,975	1,350	2,524
Y	2,707	1,234	4,000	1,328
Zn	3,456	1,088	0,850	0,787
Zr	1,822	2,448	3,649	5,963
Ni	4,257	1,721	1,533	1,953
Co	1,555	1,151	0,200	0,267
Sc	0,759	1,349	2,281	3,121
La	0,468	1,168	3,720	1,227
Nd	0,348	0,721	2,133	0,761
Ce	0,285	1,883	4,173	1,558
Ba	0,626	0,849	1,588	0,992

Tabelle 8 - Anreicherungs-faktoren der chemischen Elemente in den Horizonten des Profils von Itacupim: Übergangshorizont (Ü), Kaolinit horizonz (K), "Eisenkruste" (E).

Affinität zum jeweiligen Horizont, so ergeben sich folgende Verteilungsgesetze im phosphatführenden Laterit:

Im Übergangshorizont werden bevorzugt Cu, Zn, Ni und Co angereichert, während zum Kaolinithorizont keine Spurenelemente eine bevorzugte geochemische Affinität zeigen. Letztere ist jedoch stark ausgeprägt für Sr, Ti, P, S, B, Pb, Ga, Y, La, Nd, Ce und Ba im Phosphathorizont und für Mn, Cr, V, Mo, Sc, Zr und Sn in der "Eisenkruste".

Die bevorzugte Fixierung von Spurenelementen im jeweiligen Horizont läßt sich weitgehend durch Ionensubstitution erklären (Tabelle 9). So werden in der "Eisenkruste" die Ionen angereichert, die auf Grund ihrer Radien und Ladungen Fe^{3+} in der Hämatitstruktur ersetzen können. Zirkonium ist allerdings nur teilweise im Hämatit fixiert. Es liegt zum Teil im Resistatmineral Zirkon vor.

Die im Phosphathorizont angereicherten Elemente ersetzen entweder Calcium, Aluminium oder Phosphor in der Crandallitstruktur. Titan liegt teilweise auch als Rutil vor, der als untergeordneter Bestandteil der Schwermineralassoziation nachgewiesen wurde. Auffallend ist die Abreicherung von Calcium bei gleichzeitiger Anreicherung substituierender Elemente. Letztere werden offensichtlich wegen der günstigeren d.h. größeren Ionenradien von Ca^{2+} im Crandallit abgefangen und damit selektiv angereichert.

Hauptanreicherungszone	Element	Ion/ Ionenradius (Å)	Diadochie zu
"Eisenkruste"	Mn	Mn ³⁺ (0,73)	Fe ³⁺ im Hämatit bzw. Goethit (r _{Fe³⁺} = 0,73 Å)
	Cr	Cr ³⁺ (0,70)	
	V	V ³⁺ (0,72)	
	Mo	Mo ³⁺ (0,73)	
	Sc	Sc ³⁺ (0,83)	
	Zr	Zr ⁴⁺ (0,80)	
	Sn	Sn ⁴⁺ (0,77)	
Phosphathorizont	Y	Y ³⁺ (0,98)	Ca ²⁺ im Crandallit (r _{Ca²⁺} = 1,08 Å)
	Nd	Nd ³⁺ (1,06)	
	Ce	Ce ³⁺ (1,09)	
	La	La ³⁺ (1,13)	
	Sr	Sr ²⁺ (1,21)	
	Pb	Pb ²⁺ (1,26)	
	Ba	Ba ²⁺ (1,44)	
	Ga	Ga ³⁺ (0,70)	Al ³⁺ im Crandallit (r _{Al³⁺} = 0,61 Å)
	Ti	Ti ⁴⁺ (0,69)	
	B	B ³⁺ (0,20)	P ⁵⁺ im Crandallit (r _{P⁵⁺} = 0,25 Å)
	S	S ⁶⁺ (0,20)	
Übergangs- horizont	Co	Co ²⁺ (0,83)	Mg ²⁺ im Smectit (r _{Mg²⁺} = 0,80 Å)
	Ni	Ni ²⁺ (0,77)	
	Cu	Cu ²⁺ (0,81)	
	Zn	Zn ²⁺ (0,83)	

Tabelle 9 - Hauptanreicherungszone der Spurenelemente im Profil von Itacupim und die Art ihrer Fixierung in den Mineralphasen. Ionenradien nach WHITTAKER & MUNTUS, 1970 (siehe Anhang 3).

Im Kaolinithorizont weist die Elementverteilung lediglich auf eine Fixierung der an Goethit gebundenen Elemente hin, während Ti^{4+} und Ga^{3+} vermutlich z.T. in Kaolinit eingebaut werden. In jedem Falle ist jedoch die Substitution des Aluminiums durch Titan und Gallium im Crandallit wesentlich ausgeprägter als im Kaolinit, worauf letzten Endes die hohe Anreicherung dieser Elemente im Phosphathorizont zurückzuführen ist.

In dem Übergangshorizont werden vorwiegend solche Ionen angereichert, die Mg^{2+} in der Smectitstruktur ersetzen können. Es ist beachtenswert, daß alle vorhandenen Spurenelemente mindestens in einem Horizont angereichert sind. Dies demonstriert die hohe Kapazität phosphatführender Laterite, Ionen verschiedenster Größen und Ladungen zu fixieren, sofern die Stabilitätsbedingungen des Crandallits erfüllt sind. Die Anwesenheit dieses Minerals im Profil dehnt nämlich einmal den Bereich der fixierbaren Elemente zu größeren Ionen aus, die Calcium ersetzen, zum anderen aber auch zu kleineren, die Phosphor substituieren (etwa S^{6+} und B^{3+}). Dies wird besonders deutlich, wenn man die Anreicherungsfaktoren der Elemente im Phosphathorizont von Itacupim mit denen des Bauxithorizonts von "Baixo Amazonas" vergleicht (Tabelle 10). Dabei fällt auf, daß

a) die Anzahl der angereicherter Spurenelemente im Phosphat-

	Gehalt in late- ritischer Zone/ Gehalt im Mutter- gestein
"Strongly enriched": Fe, V, P, Ga, Mn	> 2,0
"Slightly enriched": Mg, Al, Cr	2,0 - 1,25
"Essentially unchanged": Ni, Ca, Ti	1,25 - 0,8
"Slightly depleted": Si, Zr, B, Cu, Na, K	0,8 - 0,5
"Strongly depleted": Sr, Ba, Pb	< 0,5

Tabelle 10 - Anreicherungsfaktoren der Elemente im Bauxit-
horizont von "Baixo Amazonas" nach DENNEN & NORTON (1977).

horizont von Itacupim viel größer ist als die im Bauxit

b) einige Elemente, die große Ionen bilden wie Ba, Sr und Pb, im Bauxit extrem abgereichert sind bei gleichzeitiger Anreicherung im Phosphathorizont von Itacupim

c) Phosphor selbst jedoch in den Bauxiten mindestens ebenso angereichert ist wie im Lateritprofil von Itacupim.

Die Fähigkeit, größere Ionen einzubauen, ist ein Merkmal des Crandallits. Andere lateritische Phosphatminerale hingegen wie Wavellit und Wardit besitzen diese Fähigkeit nicht. Dies wird im Übrigen auch in Trauira deutlich, wo beim Übergang von der Wardit- zur Crandallitzone die Konzentrationen an Elementen großer und kleiner Ionenradien ansteigen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die in Tabelle 8 angegebenen An- und Abreicherungs-faktoren relative Maßzahlen darstellen. Effektiv werden in einem lateritischen Profil alle chemischen Elemente abgereichert. Die relative Anreicherung eines Elements bedeutet also nur, daß es in dem jeweiligen Profilver-bereich eine relativ niedrigere Mobilität aufweist als die anderen. Die Anreicherungs-faktoren der Tabelle 8 können somit als Maß für die Mobilität der Elemente im betrachteten lateritischen Milieu verwendet werden (Abb. 26).

Abb. 26 zeigt, daß die Mobilität der Elemente in den verschiedenen Horizonten stark variiert. Kein Element kann also in lateritischen Profilen pauschal als immobil bezeichnet

werden. Chrom scheint das Element zu sein, das am wenigsten von Änderungen der thermodynamischen Bedingungen in den Horizonten betroffen ist. Es scheint in den jeweiligen Horizonten relativ wenig transportiert worden zu sein, wenngleich es nicht als immobil angesehen werden darf, wie z.B. die stärkeren Anreicherungen von Cu, Ni und Zn im Übergangshorizont beweisen. Die starke Cr-Anreicherung in der "Eisenkruste" ist vermutlich auch auf die Fixierung der aus unteren Profilbereichen kommenden Cr^{3+} -Ionen zurückzuführen.

Rechnet man die durchschnittlichen An- und Abreicherungen der Elemente im gesamten Profil aus, so wird klar, daß alles über allem Strontium von allen Elementen am wenigsten abgeführt wurde. Nimmt man an, daß das im heutigen Profil vorhandene Strontium seiner Menge im ursprünglich unverwitterten Profil entspricht, so läßt sich dessen Mächtigkeit abschätzen.

In einer Säule des heutigen Profils von 1 m^2 Basisfläche beträgt die gesamte Masse an SrO etwa $45,7 \times 10^{-2} \text{ t}$ (Tabelle 11).

Horizont	Mächtigkeit	Dichte	% SrO	Masse an SrO (t)
"Eisenkruste"	2 m	4,17	0,42	$3,5 \times 10^{-2}$
Phosphathor.	7 m	3,78	1,39	$36,8 \times 10^{-2}$
Kaolinithor.	15 m	3,05	0,11	$5,0 \times 10^{-2}$
Übergangshor.	3 m	3,30	0,04	$0,4 \times 10^{-2}$
Gesamt				$45,7 \times 10^{-2}$

Tabelle 11 - Masse an SrO in einer Säule des Profils von Itacupim von 1 m^2 Basisfläche.

Bei einem SrO-Gehalt von 0,09 Gew.% im Hornblendit braucht man etwa 507,9 t dieses Gesteins, um diese Masse an SrO zu erhalten. Da die Dichte des Hornblendits etwa 3,2 beträgt, entspricht diese Gesteinsmasse unter den gegebenen Bedingungen einer Mächtigkeit von etwa 159 m. Nach diesen Berechnungen sind also 159 m frischen Hornblendits bei der Bildung des heutigen 27 m mächtigen Profils verwittert.

Das Ergebnis dieser Berechnung würde sich nicht wesentlich ändern, wenn man auch einen Anteil von Gneis und Grünschiefer bei der Profilbildung berücksichtigen würde, da der SrO-Gehalt dieser Gesteine in der Großordnung des SrO-Gehalts im Hornblendit liegt. Der berechnete Wert stellt freilich nur eine Abschätzung dar, da Strontium sicherlich bei der Profilbildung teilweise abgeführt wurde. In diesem Sinne stellt die berechnete Mächtigkeit einen Mindestwert dar.

Vergleicht man nun die gesamte Masse der einzelnen Elemente im ursprünglichen 159 m mächtigen Profil mit den jeweiligen Massen, die im heutigen Profil vorliegen, so lassen sich die absoluten bzw. pauschalen Massenverluste für alle Elemente ausrechnen (Tabelle 12).

Die in der Tabelle 12 angegebenen pauschalen Massenverluste der Elemente bei der Profilbildung dienen auch als Maß für ihre pauschale Mobilität. Vergleicht man die relativen Mobilitäten der Elemente im Anfangsstadium der lateritischen

Element	% Massenverlust
- Mg	99,25
K	98,32
Ca	97,97
- Si	91,10
- Na	90,04
Pb	88,42
Co	85,33
Ba	81,24
V	80,53
- Nd	80,49
Mn	79,92
Zn	77,75
Mo	74,36
Sn	73,95
Ti	73,95
- Ga	73,85
Sc	69,40
P	69,10
Fe	67,91
- La	80,49
Ni	65,01
Y	60,52
Ce	57,42
Al	51,95
Cu	50,87
Zr	45,59
S	21,44
B	20,54
Cr	6,68

Tabelle 12 - Pauschale Massenverluste bzw. pauschale Mobilitäten der Elemente im Profil von Itacupim (Masse an Strontium als konstant angenommen).

Verwitterung mit den pauschalen Mobilitäten, so sind doch einige markante Unterschiede festzustellen. So erfährt z.B. Calcium, das im Anfangsstadium der Verwitterung am leichtesten abgeführt wird, einen niedrigeren Massenverlust als Kalium und Magnesium. Der größte Unterschied ist allerdings beim Strontium zu beobachten. Es wird bei der Umwandlung von Hornblendit zwar relativ rasch abgereichert, wird aber im Phosphathorizont fast vollkommen im Crandallit fixiert und erfährt deswegen den geringsten Verlust aller Elemente überhaupt und zeigt die niedrigste pauschale Mobilität.

Diese Unterschiede deuten darauf hin, daß die Elemente, die bei der Verwitterung des Hornblendits freigesetzt werden, nach oben hin transportiert werden. Sie werden in den oberen Profilbereichen fixiert, wenn dort Mineralphasen vorhanden sind, in deren Struktur sie eingebaut werden können. Elemente können also pauschale Immobilität bei gleichzeitiger hoher relativer Mobilität in verschiedenen Horizonten zeigen, sofern mindestens ein Horizont vorhanden ist, in dem sie absolut immobil fixiert werden. Solche Horizonte wirken vereinfacht als geochemische Barrieren. Infolge der Anwesenheit von Crandallit im Phosphathorizont wirkt dieser also als geochemische Barriere für Sr und eine Reihe anderer Spurenelemente.

Daraus folgt, daß nicht das Ionenpotential d.h. die Stabili-

tät eines Iones in wässerigen Milieu für die geochemische Mobilität der Elemente verantwortlich ist, wie das klassische Schema von V. Goldschmidt fordert. Entscheidend ist vielmehr das Stabilitätsverhältnis zwischen den Ionen in wässriger Lösung und im jeweiligen Kristallgitter.

6. REGIONALE STELLUNG DER PHOSPHATFÜHRENDEN LATERITE

Die lateritische Verwitterung ist klimaabhängig und damit ein regionaler Prozeß tropischer Gebiete. Sie ist damit nicht allein auf den Osten Amazoniens beschränkt, sondern führt auch in den angrenzenden Gebieten zur Bildung analoger lateritischer Böden. Es erscheint daher sinnvoll, die lateritischen Bildungen der umgebenden tropischen Gebiete denen des Arbeitsgebiets gegenüberzustellen. Sie können wichtige Hinweise auf das Alter der untersuchten lateritischen Profile liefern, die im Arbeitsgebiet selbst nicht erbracht werden konnten.

Hierfür kommen in erster Linie die Bauxitlagerstätten im Raume Paragominas und in "Baixo Amazonas" (Abb. 27) in Frage.

Die Bauxitlagerstätten des "Baixo Amazonas" wurden im Pliozän oder im Plio-Pleistozän als autochthone Verwitterungsprodukte klastischer Sedimente der Barreiras-Gruppe gebildet (DENNEN & NORTON, 1977). WOLF (1971) korrelierte sie mit denen von Paragominas, die sich über ähnlichen Sedimenten entwickelten.

Schematische Profile dieser Bauxitlagerstätten wurden nach Beschreibungen von WOLF (1971), KLAMMER (1971), DENNEN & NORTON (1977) konstruiert und mit den in dieser Arbeit untersuchten Profilen verglichen (Abb. 28).

Abb. 28 zeigt, daß die Bauxitlagerstätten und die Phosphat-

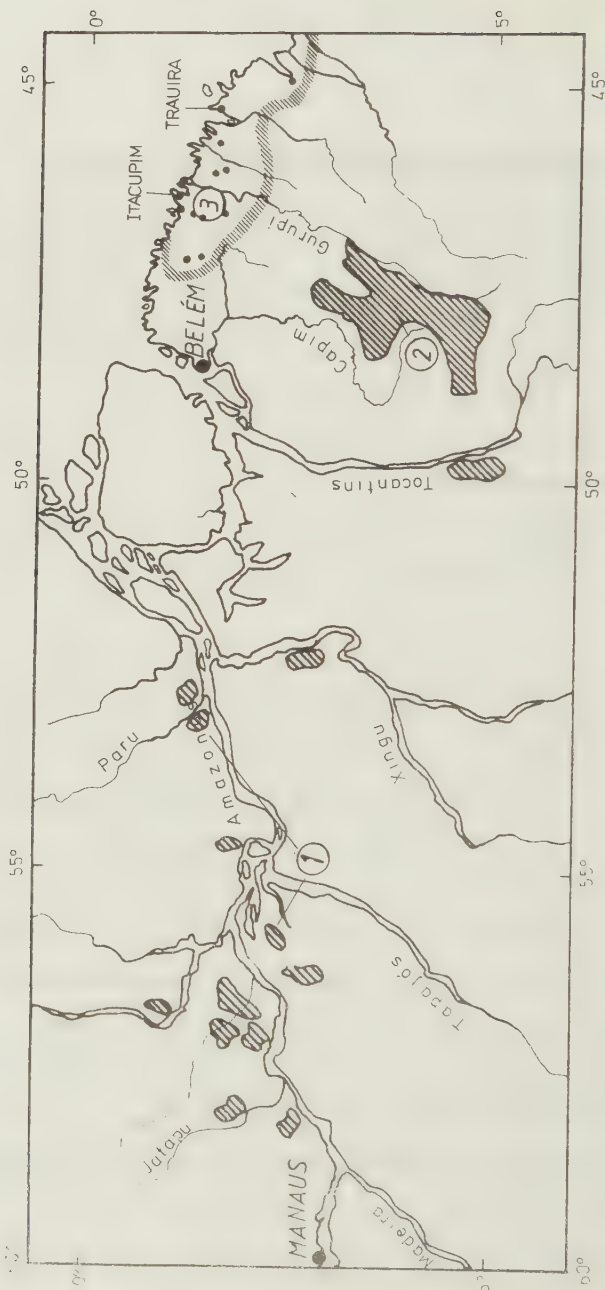


Abb. 27 - Die Bauxitlagerstätten im Amazonas-Becken (1) und in Paragominas (2) und die Vorkommen lateritischer Phosphate in Ostamazonien (3).

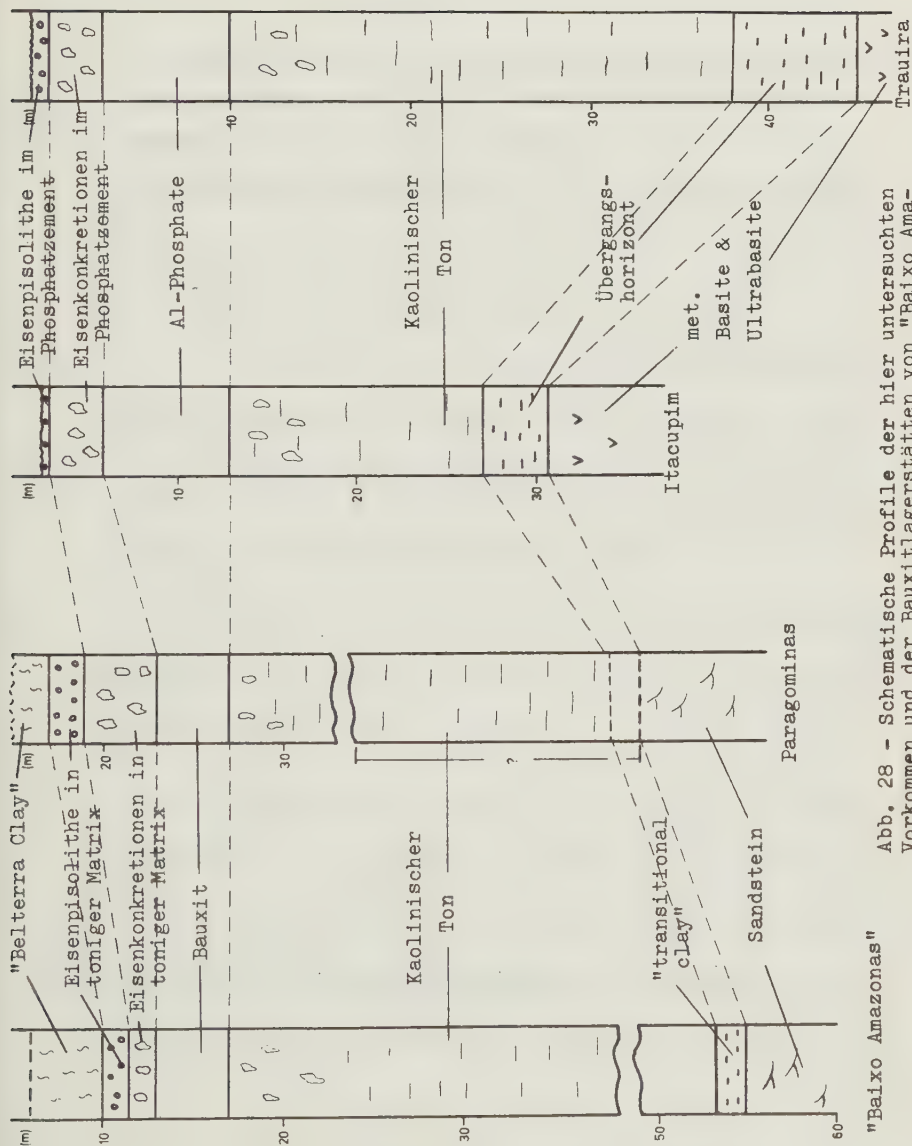


Abb. 28 - Schematische Profile der hier untersuchten Vorkommen und der Bauxitlagerstätten von "Baixo Amazonas" und von Paragominas.

Vorkommen einen ähnlichen Aufbau aufweisen. Unmittelbar über dem unverwitterten Muttergestein liegt in "Baixo Amazonas" ein toniger Übergangshorizont. Dieser "transitional clay" (KLAMMER, 1971) ist mit dem Übergangshorizont der untersuchten Profile gleichzusetzen.

Völlige Übereinstimmung zwischen den Bauxitlagerstätten und den untersuchten Vorkommen ist beim Kaolinithorizont zu beobachten, der der Übergangszone folgt.

Sowohl in "Baixo Amazonas" als auch in Paragominas geht der Kaolinit nach oben in einen Horizont schwerlöslicher Aluminiumhydroxide über, die vorwiegend aus Gibbsit bestehen. In den untersuchten Profilen geht der Kaolinit nach oben in einen Horizont aus schwerlöslichen Aluminiumphosphaten über. Gibbsit tritt dabei nur als akzessorischer Bestandteil auf. Röhrenstrukturen, durch vertikale Bewegung der Verwitterungslösungen entstanden, sind sowohl im Bauxit- als im Phosphathorizont zu beobachten.

Der einzige Unterschied im Aufbau der Profile beruht also auf dem erhöhten Phosphorgehalt des Muttergesteins in Ostamazonien. Dieser spiegelt sich im übrigen auch wegen der Begleitelemente in deutlich höheren Mächtigkeiten (7 bis 10 m Phosphat gegenüber 4 m Bauxit) wieder. Die sonstigen Bildungsbedingungen entsprechen, (siehe Kap. 7) völlig denen des Bauxithorizonts in lateritischen Profilen.

Sowohl über Bauxit- wie Phosphathorizont entwickelt sich eine Zone mit Eisenkonkretionen ("Eisenkruste"), die nach oben in eine Zone aus Eisensphärolithen übergeht. In den Bauxitlagerstätten folgt über dieser Zone noch ein toniger kaolinitischer Horizont ("Belterra Clay"), dessen Äquivalent in Ostamazonien bereits erodiert ist.

Die Morphologie der Phosphat-Vorkommen und der Bauxitlagerstätten ist ebenfalls vergleichbar. Letztere bilden ebenfalls einzelne Tafelberge, die nach WOLF (1971) Reste eines ausgedehnten pliozänen Plateaus darstellen. Genaue Übereinstimmung in den derzeitigen Höhen der Tafelberge sind natürlich nicht zu erwarten, insbesondere weil der oberste Profilteil der phosphatführenden Laterite (A-Horizont) nicht mehr vorhanden ist. Dazu kommt zusätzlich der Einfluß von Bruchtektonik, die die heutige Höhe der pliozänen Flächen Amazoniens wesentlich beeinflusst (KLAMMER, 1971). Darauf sind vermutlich auch die Höhenunterschiede der phosphatführenden Laterittafeln zurückzuführen (Trauira 32 m, Pirocaua 90 m, Itacupim 51 m, Cansa Perna 148 m).

Aus all diesen Daten muß geschlossen werden, daß die phosphatführenden Laterite Ostamazoniens gleichzeitig mit den Bauxitlagerstätten in ein und demselben Prozeß gebildet wurden.

7. DIE PROFILENTWICKLUNG

Die Ergebnisse der hier durchgeführten geochemischen Untersuchungen zeigen, daß das Profil von Itacupim durch lateritische Verwitterung von Ultrabasiten des Inselbasements entstanden ist. Angesichts der Analogien im Profilaufbau von Trauira ist eine ähnliche Genese auch für dieses Vorkommen anzunehmen.

Abb. 29 zeigt die wichtigsten Mineralumwandlungen im Profil von Itacupim beginnend vom Hornblendit bis zur "Eisenkruste". Dieses Schema ist zum größten Teil auch auf Trauira anwendbar.

Die Entwicklung des Profils von Itacupim läßt sich zum großen Teil anhand der Phasendiagramme der Abb. 30 verstehen. Die allgemeine Abfolge der Verwitterungsreaktionen, die mit einer Verminderung der Aktivität der Kieselsäure ($a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$) von unten nach oben verknüpft ist, ist in Abb. 30 mit den Punkten 1, 2, 3 und 4 angegeben.

Die Verwitterung des Hornblendits im Übergangshorizont erfolgt in statisch-wässrigem Milieu. Wie die hohen Gehalte an Mg, Ca, Na und anderen mobilen Elemente bestätigen, ist der Auslagungsprozeß unter diesen Bedingungen unvollständig; die Aktivitäten von Kieselsäure und Ca^{2+} in den Verwitterungslösungen sind entsprechend hoch. In dem durch hydrolytische

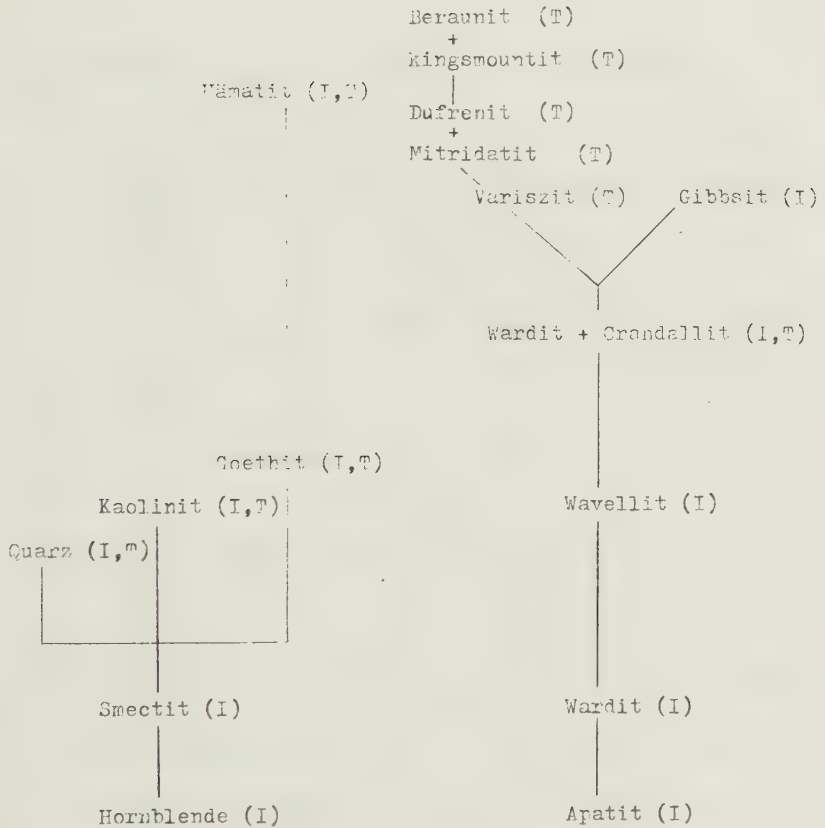


Abb. 29 - Schematische Alterationsfolge in den untersuchten Profilen. (I) Beobachtete Folge in Itacupim. (T) Beobachtete Folge in Trauira.

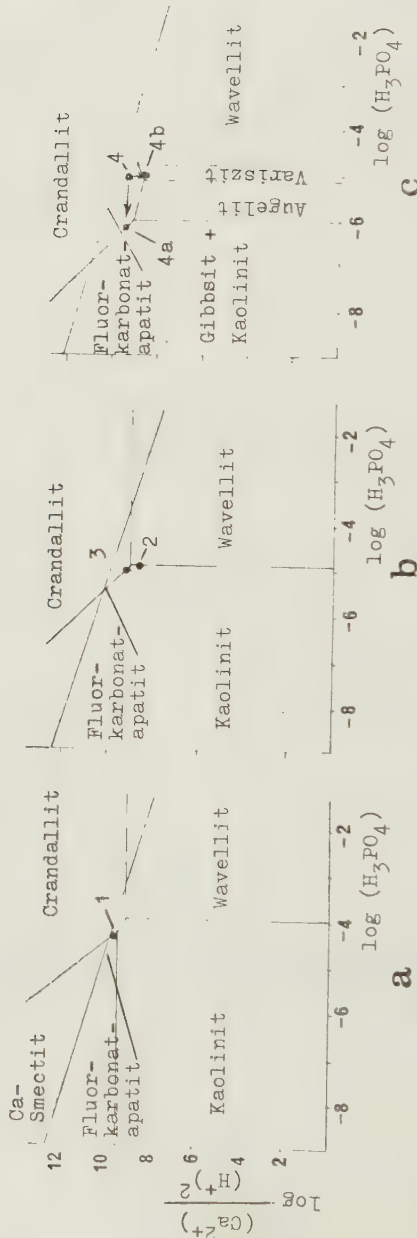


Abb. 30 - Phasendiagramme im System $CaO-Al_2O_3-PO_3-H_2O$ bei verschiedenen Aktivitäten der Kieselsäure: a) $\log (H_4SiO_4) = -3,16$; b) $\log (H_4SiO_4) = -3,80$; c) $\log (H_4SiO_4) = -4,42$ (nach VIEILLARD, TARDY & NAHON, 1979, nach eigenen Berechnungen modifiziert).

Zersetzung von Hornblende alkalischem Milieu erscheint Smectit als stabiles Tonmineral. Der Apatitzerfall sollte unter den gegebenen Bedingungen zur Bildung von Crandallit führen (Abb. 30, Punkt 1). Wegen der hohen Natrium-Aktivität wird an dessen Stelle allerdings Wardit gebildet. Das Stabilitätsfeld des Wardits konnte in den Phasendiagrammen der Abb. 30 zwar nicht dargestellt werden, da Na^+ nicht als Systemkomponent erscheint, es dürfte jedoch praktisch vollständig mit dem Crandallitfeld übereinstimmen.

Solange die Hydrolyse der Hornblende andauert, bleibt der pH-Wert der Verwitterungslösungen annähernd konstant und hoch und damit die Paragenese Smectit-Wardit stabil. Erst nach völliger Zersetzung der Hornblende sinkt der pH ab, die Lösung wird sauer. In Abb. 30 entspricht dies einer Abnahme von $\log \left[(\text{Ca}^{2+})/(\text{H}^+)^2 \right]$ bei gleichzeitiger Verminderung der Kieselsäure-Aktivität. Demgemäß wird die Grenzlinie Smectit/Crandallit (bzw. Wardit) der Abb. 30 (a) in Richtung der Grenzlinie Kaolinit/Wavellit der Abb. 30 (b) verlassen. Dies entspricht dem Übergang von Punkt 1 zu Punkt 2.

Die Umwandlungen von Smectit in Kaolinit und von Wardit in Wavellit sind also größtenteils auf eine Erniedrigung des pH-Wertes zurückzuführen. Die weiteren Mineralumwandlungen, die mit dem Zerfall des Smectits verknüpft sind, können natürlich nicht aus den vereinfachten Phasendiagrammen der

Abb. 30 abgeleitet werden. So fällt z.B. ein Teil des bei der Umwandlung von Smectit in Kaolinit freigesetzten Eisens als Goethit aus, ein Teil der gelösten Kieselsäure fällt wegen des absinkenden pH-Wertes in Form von Quarz aus.

Die Paragenese Kaolinit-Wavellit ist im größten Teil des Kaolinit-Horizonts stabil. Der $\log \left[(\text{Ca}^{2+})/(\text{H}^+)^2 \right]$ der Verwitterungslösungen bleibt aber offensichtlich nahe dem Trippelpunkt Kaolinit-Wavellit-Crandallit, so daß bereits eine leichte Erhöhung des pH-Wertes zur Ausfällung von Crandallit führt (Abb. 30, Punkt 3). Diese muß vor allem im oberen Teil des Horizonts aufgetreten sein, wo die Paragenese Crandallit-Kaolinit erscheint.

Eine wichtige Reaktion im untersuchten Profil stellt der Zerfall des Kaolinit dar. Er ist eine häufig zu beobachtende Reaktion in lateritischen Profilen, die nach Auffassung verschiedener Autoren im Schwankungsbereich des Grundwasserspiegels erfolgt (vgl. PAYLISS, 1971). Die intensive Eluation in dieser Zone bei starker Erniedrigung von $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ zerfällt der Kaolinit unter Freisetzung von Aluminiumhydroxiden und SiO_2 .

NORTON (1973) stellt allerdings fest, daß in den meisten Profilen, die unter lateritischen Bedingungen entstehen, das gebildete SiO_2 relativ mobil bleibt und abtransportiert wird, während die Aluminiumhydroxide in Form von Gibbsit immobil fixiert bleiben.

Aus dem Phasendiagramm der Abb. 30-c läßt sich allerdings entnehmen, daß Gibbsit nur bei Phosphorsäure-Aktivitäten mit $a_{\text{H}_3\text{PO}_4} < 10^{-6}$ M stabil ist. Steigt sie über diesen Wert, wird das Stabilitätsfeld der Aluminiumphosphate erreicht. In Itacupim und Trauira wurden daher wegen der hohen Aktivitäten von Natrium, Calcium und Phosphorsäure in den Verwitterungslösungen hauptsächlich Wardit und Crandallit gebildet (Abb. 30, Punkt 4).

Das Auftreten von Gibbsit als akzessorischer Bestandteil im obersten Teil des Profils von Itacupim läßt sich über eine Verminderung der Phosphorsäure-Aktivität erklären (Abb. 30, Punkt 4a). Sie ist wohl auf die weitgehende Fixierung des aus dem Muttergestein kommenden Phosphors in Crandallit und Wardit zurückzuführen. Das Auftreten von Variszit anstelle von Gibbsit in Trauira weist darauf hin, daß in der "Eisenkruste" dieses Vorkommens die Phosphorsäure-Aktivität höher gewesen sein muß. Wegen des starken Verbrauchs von Ca^{2+} bei der Ausfällung von Crandallit änderte sich der Wert von $\log \left[(\text{Ca}^{2+})/(\text{H}^+)^2 \right]$ bis zum Erreichen der Phasengrenze Crandallit/Variszit (Abb. 30, Punkt 4b).

Die Eisenanreicherung in den obersten Teilen der Profile ist sicherlich zum größten Teil auf Redoxreaktionen des Eisens unter Ausfällung von Goethit zurückzuführen. Die Transformation in Hämatit erfolgte erst später durch Dehydratation im Oberflächenbereich. Diese Reaktion ist mit einer Volumenver-

minderung verknüpft, die zur Bildung von Rissen innerhalb der Eisenkonkretionen führte. Durch die Ausfüllung dieser Risse mit Al-Phosphaten entstand das für die "Eisenkruste" aller Phosphat-Vorkommen Ostamazoniens typische breckziöse Gefüge.

Über die Bildung eisenführender Phosphate ist wenig bekannt. Neben der hohen Eisenaktivität ist zur Bildung dieser Phosphate auch eine entsprechende hohe Phosphorsäure-Aktivität der Lösung erforderlich. Dies war offensichtlich in der "Eisenkruste" von Trauira der Fall, nicht aber in der "Eisenkruste" von Itacupim, wie sich aus der dortigen Bildung von Gibbsit folgern läßt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der Phosphathorizont der hier untersuchten Profile dem Bauxithorizont "normaler" lateritischer Profile entspricht. Infolge der hohen Aktivität von Phosphorsäure in den Verwitterungslösungen bzw. im Muttergestein wurde hier allerdings die Bildung von Bauxit verhindert und an seiner Stelle Aluminiumphosphate gebildet. Daraus folgt, daß relevante Mengen an Bauxit in lateritischen Profilen immer dann nicht zu erwarten sind, wenn ein phosphatreiches Gestein vorliegt.

Welche Phosphate im einzelnen durch die lateritische Verwitterung gebildet werden, hängt hauptsächlich von den Aktivitäten der Phosphorsäure sowie von Calcium und Natrium

in den Verwitterungslösungen ab. Bei lateritischer Verwitterung von phosphat- und calciumreichen Gesteinen, wird bevorzugt Crandallit gebildet. Ein Beispiel dafür ist Itacupim.

Die Bildung von beträchtlichen Mengen an Wardit in Trauira weist auf einen höheren Na-Anteil des Trauira-Basements hin. Dies stimmt mit den übrigen geochemischen und geologischen Daten überein, wonach das Trauira-Basement einen etwas saureren Charakter aufweist als das von Itacupim.

Der Einfluß des Chemismus des Ausgangsgestein auf die mineralogische Zusammensetzung des Phosphathorizonts ist auch in anderen Phosphat-Vorkommen Ostamazoniens deutlich erkennbar. So sind Augelit und Variszit die Hauptbestandteile des Phosphathorizonts im Cansa Perna und Pirocaua, die sich über Phylliten entwickelt haben (DA COSTA, 1980; OLIVEIRA, DA COSTA & SCHWAB, 1980). Einen Übergang zu "normalen Bauxiten" stellt wahrscheinlich das Vorkommen Piriá dar. Die Untersuchung einer Probe aus seinem Phosphathorizont ergab, daß Gibbsit neben Al-Phosphaten Hauptmineral ist. In den Bauxiten selbst sind bisher keine Phosphatminerale beschrieben worden. Die starke Phosphoranreicherung in Bauxithorizonten von "Baixo Amazonas" (DENNEN & NORTON, 1977) weist jedoch darauf hin, daß auch hier Phosphate bei der lateritischen Verwitterung eine erhebliche Rolle gespielt haben dürften.

Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß für die Bildung eines Phosphathorizonts keine Erhöhung der Phosphorsäure-Konzentration in diesem Profilbereich erforderlich ist. Bei der physikalisch-chemischen Interpretation der Entwicklung des Profils von Itacupim wurde gemäß Abb. 30 vielmehr eine abnehmende Aktivität bzw. Konzentration der Phosphorsäure von unten nach oben angenommen, wie sie auch im natürlichen Profil wegen Verdünnung der Verwitterungslösungen zu erwarten ist. Es sind damit also keinerlei andere Phosphatquellen nötig, um die Phosphoranreicherung innerhalb des Profils zu erklären. Notwendig ist allerdings eine entsprechend langer Zeitraum für die Profilentwicklung, damit sich in den Verwitterungsreaktionen die hier beschriebene Abfolge stabiler Mineralparagenesen einstellen kann.

Der zur völligen Ausbildung des Profils von Itacupim notwendige Zeitraum läßt sich anhand der hier angegebenen geochemischen Daten und der Erosionsrate in Amazonien abschätzen. In detaillierten Untersuchungen über den Sedimenttransport der Flüsse Amazoniens berechnete GIBBS (1977) eine regionale Erosionsrate von 46,4 mm/1000 Jahre. Da für die Bildung des heute in Itacupim erhaltenen 27 m mächtigen Profils mindestens 159 m frisches Gestein verwittert wurden (Kap. 5), mußten während der Profilbildung mindestens 132 m abtransportiert werden. Geht man davon aus, daß der heutige Sedimenttransport in Amazonien dem des Pliozäns ähnlich ist, so waren für die

Bildung des heute erhaltenen Profils von Itacupim mindestens 2,8 Millionen Jahre erforderlich.

8. DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde am Mineralogischen Institut der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Für die Anregungen und die stetige Betreuung bin ich Herrn Prof. Dr. R.G. Schwab zu herzlichem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. W.A. Schnitzer vom Geologischen Institut der Universität Würzburg danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit, sowie für die Durchführung der Schwermineraluntersuchung.

Herrn Dipl.-Min. R. Thomas und Herrn Dipl.-Geol. J. Apperl danke ich für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Meinen Kollegen, insbesondere Herrn Dr. T. Scheller, Herrn Dr. R. Fischer, Herrn M.Sc. L. Faria Jr., Herrn M.Sc. M.L. da Costa, Herrn U. Meduna, Herrn M.Sc. F.M. Rodrigues und Frau B.Sc. C.M. de Oliveira danke ich für ihre Hilfsbereitschaft.

Die naßchemischen Analysen wurden vom chemischen Laboratorium des Mineralogischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Geländearbeiten unterstützte die Universidade Federal do Pará (Belém). Für die Durchführung dieser Arbeit stellte der Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) ein Stipendium zur Verfügung. All diesen Institutionen meinen herzlichen Dank. Dem Geochemieprojekt (KFA-CNFq) danke ich für die finanzielle Unterstützung der Labor- und Geländearbeiten.

ANHANG 1: Röntgenographische Daten der Phosphatminerale

CRANDALLIT (Itacupim) ¹		CRANDALLIT (Trauíra) ²	
d	I/I _{max} .	d	I/I _{max} .
5,69	50	5,71	35
4,89	6	4,88	10
3,50	40	3,51	35
2,982	20	2,989	30
2,946	100	2,949	100
2,847	4	2,849	5
2,731	6	2,724	10
2,440	7	2,442	8
2,209	15	2,212	15
2,185	15	2,178	25
2,156	3	2,154	3
2,000	4	2,002	4
1,896	30	1,897	30
1,751	20	1,755	20
1,497	5	1,498	5
1,492	7	1,492	5
1,472	5	1,475	8
1,441	7	1,438	10
1,422	5	1,424	4
1,367	5		

1) etwa Cr₇₂Gz₂₈
Cu_{kα} - Strahlung

2) etwa Cr₅₄Gz₄₆
Cu_{kα} - Strahlung

Crandallit: (Ca,Sr)Al₃(PO₄)₂(OH)₅ · H₂O

ANHANG 1 (Fortsetzung)

WARDIT (Trauira)		WARDIT (Itacupim)	
d	I/Imax	d	I/Imax
6,60	8	6,62	3
5,66	5	5,68	10
4,97	20	4,98	30
		4,76	70
4,72	100	4,73	100
3,92	13	3,93	20
3,46	13	3,47	20
3,29	3		
3,10	30	3,11	20
3,08	40	3,08	35
3,02	20	3,02	20
2,993	45	2,995	40
2,819	20	2,821	25
2,627	2		
2,584	25	2,590	20
2,537	6	2,540	3
2,424	3		
2,377	3		
2,255	6		
2,153	6		
2,105	15	2,101	15
2,061	4		
2,022	3		
1,959	8		
1,924	5		
1,762	14	1,762	15
1,660	6		

Cu_{Kα}- Strahlung

Wardit: (Na,Ca)Al₃(PO₄)₂(OH)₄ · 2H₂O

ANHANG 1 (Fortsetzung)

EISENVARISZIT (Trauira)		MITRIDATIT (Trauira)	
d	I/Imax	d	I/Imax
5,41	90	8,75	100
4,84	80	8,14	10
4,29	100	5,61	15
3,94	60	4,37	40
3,66	50	3,53	5
3,37	35	3,22	20
3,23	30	3,02	5
3,09	80	2,905	55
2,922	50	2,745	30
2,879	40	2,567	25
2,700	30	2,481	30
2,644	20	2,208	40
2,577	20	2,178	50
2,512	60	2,113	10
2,471	10	2,089	5
2,397	10	1,908	5
2,342	10	1,792	5
2,212	40		
2,161	10		
2,062	10		
2,033	15		
1,967	15		
1,926	20		

$\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Fe-Filter

Eisenvariszit: $(\text{Al,Fe})\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Mitridatit: $\text{CaFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

ANHANG 1 (Fortsetzung)

DUFRENIT (Trauira)			
d	I/Imax	d	I/Imax
12,08	80	2,437	20
6,81	5	2,406	25
6,43	7	2,374	5
6,05	15	2,284	5
5,03	100	2,224	5
4,81	15	2,145	5
4,37	15	2,108	30
4,12	50	2,058	15
4,03	30	2,054	10
3,77	15	2,010	5
3,65	15	1,993	10
3,51	5	1,943	10
3,44	15	1,847	5
3,40	80	1,826	5
3,22	70	1,766	5
3,16	90	1,749	8
3,02	20	1,728	15
2,998	30	1,704	10
2,870	70	1,678	10
2,793	10	1,654	10
2,636	35	1,633	10
2,570	35	1,612	10
2,515	5	1,576	20
2,493	5	1,510	10

Co_{K α} -Strahlung, Fe-Filter

Dufrenit: $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{10}^{3+}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_{12}$

ANHANG 1 (Fortsetzung)

KINGSMOUNTIT (Trauira)		BERAUNIT (Trauira)	
d	I/Imax	d	I/Imax
18,30	30	10,37	100
17,40	30	7,24	30
9,08	80	5,20	25
8,79	70	4,84	50
6,08	10	4,43	60
4,34	10	4,09	30
3,47	90	3,75	20
3,35	10	3,47	20
2,895	100	3,42	10
2,527	20	3,22	10
		3,14	5
		3,06	70
		2,704	40
		2,584	20
		2,489	20
		2,406	10
		2,318	20
		2,212	5
		2,157	15
		2,110	20
		2,066	10

$\text{Co}_{K\alpha}$ - Strahlung, Fe-Filter

Kingsmountit: $\text{Ca}_4\text{FeAl}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Beraunit: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_5^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

ANHANG 1 (Fortsetzung)

WAVELLIT (Itacupim)	
d	I/Imax
8,59	70
8,39	100
5,65	70
5,39	10
4,95	20
4,79	60
4,04	10
3,96	10
3,42	30
3,22	60
3,15	60
3,08	10
2,802	40
2,603	25
2,569	25
2,354	5
2,253	20
2,009	40
2,034	5
1,961	10

Cu_{K α} - Strahlung

Wavellit: $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

ANHANG 2 - Verzeichnis der Proben und Analysenergebnisse

Anhang 2.1.1 - Verzeichnis der Proben von Itacupim

Probennummer	Tiefe (m)	Horizont
1	0,0 - 1,0	"Eisenkruste "
2	1,0 - 2,0	"Eisenkruste "
3	2,0 - 3,0	Phosphathorizont
4	3,0 - 4,0	Phosphathorizont
5	4,0 - 5,0	Phosphathorizont
6	5,0 - 6,0	Phosphathorizont
7	6,0 - 7,0	Phosphathorizont
8	7,0 - 8,0	Phosphathorizont
9	8,0 - 9,0	Phosphathorizont
10	9,0 - 10,0	Kaolinitorizont
11	10,0 - 11,0	Kaolinitorizont
12	11,0 - 12,0	Kaolinitorizont
13	12,0 - 13,0	Kaolinitorizont
14	13,0 - 14,0	Kaolinitorizont
15	14,0 - 15,0	Kaolinitorizont
16	15,0 - 16,0	Kaolinitorizont
17	16,0 - 17,0	Kaolinitorizont
18	17,0 - 18,0	Kaolinitorizont
19	18,0 - 19,0	Kaolinitorizont
20	19,0 - 20,0	Kaolinitorizont
21	20,0 - 21,0	Kaolinitorizont
22	21,0 - 22,0	Kaolinitorizont
23	22,0 - 23,0	Kaolinitorizont
24	23,0 - 24,0	Kaolinitorizont
25	24,0 - 25,0	Übergangshorizont
26	25,0 - 26,0	Übergangshorizont
27	26,0 - 27,0	Übergangshorizont
28	27,0 - 28,0	Hornblendit
29	Oberfläche	Gneis (Ostrand)
30	Oberfläche	Gneis (Ostrand)
31	Oberfläche	Grünschiefer (Ostrand)

ANHANG 2 (Fortsetzung)

Anhang 2.1.2 - Verzeichnis der Proben von Trauira

Probennummer	Tiefe (m)	Horizont
32	0,0 - 1,0	"Eisenkruste"
33	1,0 - 2,0	"Eisenkruste"
34	2,0 - 3,0	"Eisenkruste"
35	3,0 - 4,0	"Eisenkruste"
36	4,0 - 5,0	"Eisenkruste"
37	5,0 - 6,0	"Eisenkruste"
38	6,0 - 7,0	"Eisenkruste"
39	7,0 - 8,0	Röhrenzone
40	8,0 - 9,0	Röhrenzone
41	9,0 - 10,0	Röhrenzone
42	10,0 - 11,0	Röhrenzone
43	11,0 - 12,0	Röhrenzone
44	12,0 - 13,0	Röhren/Oolith-Zone
45	13,0 - 14,0	Oolith-Zone
46	14,0 - 15,0	Oolith-zone
47	15,0 - 16,0	Oolith-zone
48	16,0 - 17,0	Oolith-zone
49	17,0 - 18,0	Kaolinithorizont

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₄	G.V.
1	1,20	8,80	68,30	0,05	0,80	0,27	1,60	<0,03	0,50	4,20	0,40	0,27	13,80
2	1,20	12,40	59,30	0,05	2,30	0,58	0,80	<0,03	0,40	6,00	0,50	0,58	14,90
3	3,10	18,10	35,10	0,07	2,70	1,92	2,80	<0,03	0,60	19,50	0,60	1,90	17,20
4	13,00	17,60	39,70	0,07	1,70	1,77	<0,03	0,05	0,30	8,80	0,13	1,50	16,30
5	2,00	14,90	51,00	0,13	1,20	0,64	1,00	<0,03	0,90	9,00	1,50	0,64	15,00
6	6,00	18,50	40,90	0,29	3,40	1,05	1,00	<0,03	0,31	13,00	0,10	1,26	14,80
7	6,00	16,30	43,90	0,07	2,90	0,55	<0,03	0,40	0,30	9,80	0,30	1,60	16,00
8	6,80	18,90	37,60	0,21	2,90	1,37	0,10	0,14	0,50	12,70	0,08	nb	15,60
9	9,60	20,90	26,30	0,12	3,30	2,40	0,04	0,10	0,53	18,20	0,05	nb	19,70
10	20,70	20,30	37,00	0,05	2,10	0,09	<0,03	0,05	0,40	4,50	0,20	0,60	13,80
11	30,70	20,80	28,80	0,10	0,40	0,03	0,70	0,10	0,36	1,60	0,10	nb	13,60
12	26,50	19,70	33,60	0,10	1,10	0,17	0,70	0,10	0,55	3,20	0,11	nb	13,40
13	26,70	20,40	35,40	0,10	0,50	0,05	0,50	0,05	0,41	2,10	0,15	nb	13,10
14	27,70	20,40	29,70	0,05	0,90	0,16	0,90	0,10	0,42	3,10	0,10	nb	14,10
15	34,80	24,50	14,40	0,10	1,10	0,26	0,80	0,10	0,30	4,80	0,05	nb	14,60
16	21,00	19,70	36,80	0,05	1,10	0,23	0,30	0,10	0,60	3,40	0,10	nb	14,40
17	28,00	21,00	33,70	0,05	<0,01	0,05	0,07	0,09	0,48	2,70	0,10	nb	12,50
18	27,50	19,60	37,30	0,07	<0,01	0,02	0,10	0,15	0,48	2,20	0,10	0,37	12,30
19	22,10	20,20	37,90	0,04	<0,01	0,09	0,06	0,08	0,38	3,40	0,09	0,44	13,60
20	20,40	18,60	44,40	0,04	<0,01	0,05	0,05	0,13	0,48	0,60	0,16	0,39	12,90
21	23,00	19,80	38,10	0,07	<0,01	0,06	0,07	0,08	0,51	0,60	0,15	0,31	13,20
22	24,70	20,30	31,60	0,09	0,01	0,19	0,10	0,07	0,45	5,60	0,07	0,25	13,60
23	31,20	24,20	24,60	0,07	<0,01	0,24	0,05	0,07	0,57	3,50	0,06	0,54	12,30
24	47,00	23,40	12,50	0,06	<0,01	0,02	0,03	0,09	0,29	1,70	0,04	0,10	11,70
25	44,10	21,70	19,50	0,66	0,50	0,03	0,90	0,20	0,23	1,90	0,13	0,09	10,30
26	39,90	13,30	27,00	1,80	1,50	0,02	1,10	0,10	0,28	3,80	0,17	0,08	9,20
27	33,90	8,50	31,10	4,80	8,30	0,07	1,30	0,90	0,35	4,00	0,10	0,16	5,70
28	40,50	6,80	20,10	8,20	13,30	0,09	1,00	1,30	0,30	3,60	0,20	0,10	4,60
29	57,50	19,40	4,00	1,90	5,60	0,10	9,20	0,30	0,12	0,30	0,01	nb	1,40
30	59,60	18,90	3,50	1,00	5,20	0,05	8,70	0,70	0,07	0,10	0,02	nb	1,50
31	39,60	10,70	20,30	8,10	10,90	0,09	0,80	0,80	0,32	4,30	0,14	0,41	4,00

Anhang 2.21-Chemische Zusammensetzung der Proben von Itacupim. Alle Werte in Gew.%.
 Probenverzeichnis im Anhang 2.1. Nicht bestimmt (nb).

Probe	Be	B	Pb	Cr	Ga	Mo	V	Sn	Cu	Y
1	2	38	13	1465	29	19	1033	30	200	65
2	1	33	12	1481	33	26	732	27	224	89
3	<1	68	13	608	66	18	769	24	105	308
4	<1	98	23	1174	62	33	782	39	171	312
5	<1	37	17	684	44	29	734	27	115	399
6	<1	58	12	1243	87	12	486	18	42	131
7	2	42	11	273	46	23	451	29	197	198
8	<1	82	6	235	34	21	520	29	118	103
9	<1	64	6	142	22	13	227	13	46	173
10	<1	10	3	44	17	8	202	15	77	98
11	<1	20	3	186	34	<2	596	18	162	25
12	<1	16	2	242	26	11	706	20	107	103
13	<1	14	1	355	22	<2	582	17	127	<20
14	<1	15	4	188	27	8	542	17	124	127
15	2	13	6	185	24	<2	159	7	24	34
16	<1	8	5	145	28	6	318	13	48	76
17	1	10	4	337	27	7	283	19	130	<20
18	<1	8	3	425	23	10	393	20	167	22
19	1	9	4	547	22	13	589	22	181	44
20	2	17	3	408	24	18	721	30	593	95
21	1	10	4	480	32	6	815	18	808	76
22	<1	32	9	516	65	<2	762	25	531	310
23	<1	28	7	290	84	<2	543	24	395	45
24	<1	26	4	110	32	<2	300	8	252	<20
25	<1	20	<1	234	7	<2	380	10	590	134
26	<1	7	2	307	7	<2	545	9	724	257
27	<1	4	5	67	12	6	459	11	158	80
28	1	7	11	93	24	8	504	14	84	58
29	1	12	4	5	25	2	152	1	19	<20
30	1	9	<1	5	15	2	36	1	8	<20
31	<1	11	4	163	26	<2	580	11	353	105

Anhang 2.2.1-Chemische Zusammensetzung der Proben von Itacupim (Fortsetzung). Alle Werte in ppm. Probenverzeichnis im Anhang 2.1.

Probe	Zn	Zr	Ni	Co	Sc	La	Nd	Ce	Ba
1	154	1194	257	4	71	162	76	230	167
2	115	1370	118	4	110	130	58	203	226
3	127	670	202	2	87	611	255	952	430
4	193	1655	139	4	62	435	166	598	407
5	177	1643	150	3	82	715	254	487	321
6	61	468	26	1	60	320	103	292	272
7	202	498	408	3	47	381	169	545	266
8	125	377	90	7	58	286	128	438	191
9	61	181	15	1	67	351	239	713	314
10	72	214	79	14	13	140	54	191	163
11	96	336	140	22	53	<40	24	149	140
12	118	513	146	31	57	161	82	357	180
13	87	340	93	20	43	51	39	125	232
14	121	528	71	19	58	248	90	401	193
15	27	145	11	4	21	219	173	803	120
16	59	373	61	5	61	231	106	305	111
17	114	531	147	18	24	154	59	270	189
18	123	660	121	25	16	75	33	143	151
19	139	760	130	17	21	91	38	147	256
20	680	1189	277	37	24	143	59	147	236
21	323	871	259	16	52	101	41	145	113
22	404	662	505	18	66	280	79	392	130
23	303	606	217	9	65	191	75	351	160
24	129	166	222	4	13	<40	<20	<100	149
25	548	431	590	40	15	<40	<20	<100	90
26	920	435	444	20	22	50	43	<100	134
27	305	309	192	10	29	109	49	119	148
28	171	215	96	15	29	119	88	139	198
29	25	80	2	1	8	<40	<20	<100	49
30	25	90	9	1	2	<40	<20	<100	124
31	406	238	768	33	26	214	121	253	262

Anhang 2.2.1 - Chemische Zusammensetzung der Proben von Itacupim (Fortsetzung). Alle Werte in ppm. Probenverzeichnis im Anhang 2.1.

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₄	C.V.
32	1,50	17,60	43,50	0,20	1,60	0,08	2,90	0,10	0,20	18,60	0,10	nb	12,10
33	2,60	18,30	39,70	0,20	1,00	0,10	2,30	0,10	0,22	24,90	0,12	nb	9,60
34	1,80	15,40	47,90	0,10	1,50	0,07	1,00	0,10	0,03	24,90	<0,01	nb	5,70
35	1,50	13,70	50,90	0,10	1,20	0,10	0,50	0,50	0,12	23,60	<0,01	nb	5,70
36	1,50	18,60	35,90	0,10	0,50	0,13	0,50	0,10	<0,03	36,10	<0,01	nb	4,70
37	1,30	12,70	54,10	0,10	0,30	0,07	0,80	0,05	<0,03	20,60	<0,01	nb	9,50
38	1,50	18,30	38,30	0,10	1,50	0,10	2,20	0,10	<0,03	24,90	<0,01	nb	10,90
39	2,50	28,20	4,60	0,40	6,10	6,60	0,60	0,30	0,17	29,90	<0,01	nb	19,50
40	2,30	28,90	3,90	0,40	5,60	5,50	1,50	0,20	0,19	29,50	<0,01	nb	20,30
41	1,90	28,30	4,20	0,30	6,20	6,60	0,60	0,20	0,21	29,50	<0,01	nb	20,80
42	0,70	26,00	4,50	0,40	7,80	9,90	0,40	1,10	0,27	28,90	0,02	nb	19,10
43	0,60	28,10	3,20	0,20	5,80	8,40	1,00	2,60	0,25	29,90	0,03	nb	19,10
44	1,00	29,80	4,50	0,10	0,30	6,40	2,70	0,05	0,26	35,70	0,01	nb	18,00
45	0,50	29,70	6,00	0,30	1,60	3,50	2,90	2,60	0,26	33,40	<0,01	nb	18,30
46	2,50	32,80	3,90	0,70	2,00	0,30	4,50	0,20	0,16	32,30	<0,01	nb	18,80
47	2,50	32,80	5,50	0,20	1,20	0,40	3,80	0,03	0,17	31,80	<0,01	nb	20,20
48	5,60	29,90	6,50	0,20	1,10	0,50	4,10	0,10	0,18	29,80	0,12	nb	20,30
49	21,90	29,20	5,30	0,10	1,30	0,50	0,70	0,10	0,16	26,70	<0,01	nb	14,30

Anhang 2.2.2 - Chemische Zusammensetzung der Proben von Trautira. Alle Werte in Gew.%.
Nicht bestimmt: nb. Probenverzeichnis im Anhang 2.1.

Probe	Be	B	Pb	Cr	Ga	Mo	V	Sn	Cu	Y
32	<1	11	13	866	22	17	1142	16	33	<20
33	<1	29	4	540	24	20	834	15	15	<20
34	<1	8	4	342	17	9	225	16	8	<20
35	<1	9	4	195	12	10	588	15	21	<20
36	<1	4	3	254	10	6	299	15	11	<20
37	<1	10	5	253	9	13	522	19	38	<20
38	<1	5	4	407	16	10	596	16	37	<20
39	<1	66	13	53	13	<2	122	3	7	<20
40	<1	36	12	45	11	<2	99	2	6	<20
41	<1	66	13	54	14	<2	122	2	6	<20
42	<1	96	18	45	16	<2	58	3	6	<20
43	<1	111	13	93	29	<2	88	6	32	<20
44	<1	10	10	30	13	<2	94	3	2	<20
45	<1	8	9	74	17	<2	137	4	3	<20
46	<1	5	6	54	20	<2	153	1	3	<20
47	<1	5	6	242	28	<2	413	5	5	<20
48	<1	5	7	86	11	<2	188	3	3	<20
49	<1	6	7	58	8	<2	94	1	3	<20

Anhang 2.2.2 - Chemische Zusammensetzung der Proben von Traura (Fortsetzung). Alle Werte in ppm. Nicht bestimmt: nb. Probenverzeichnis im Anhang 2.1

Probe	Zn	Zr	Ni	Co	Sc	La	Nd	Ce	Ba
32	61	315	<1	<1	25	<40	<20	<100	152
33	65	424	<1	<1	11	<40	<20	<100	201
34	55	140	<1	<1	12	<40	<20	<100	167
35	69	123	<1	<1	21	<40	<20	<100	205
36	59	202	<1	<1	12	<40	<20	<100	136
37	72	158	<1	<1	19	<40	<20	<100	109
38	79	128	<1	<1	23	<40	<20	<100	107
39	26	31	<1	<1	7	<40	<20	<100	738
40	28	20	<1	<1	5	<40	<20	<100	634
41	32	22	<1	<1	5	<40	<20	<100	643
42	58	38	<1	<1	11	<40	<20	<100	980
43	140	56	<1	<1	9	<40	<20	<100	930
44	38	<20	<1	<1	5	<40	<20	<100	731
45	<25	<20	<1	<1	5	<40	<20	<100	450
46	<25	<20	<1	<1	6	<40	<20	<100	110
47	<25	<20	<1	<1	10	<40	<20	<100	107
48	<25	36	<1	<1	12	<40	<20	<100	157
49	<25	18	2	<1	3	<40	<20	<100	187

Anhang 2.2.2 - Chemische Zusammensetzung der Proben von Trauira (Fortsetzung). Alle Werte in ppm. Nicht bestimmt: nb. Probenverzeichnis im Anhang 2.1.

Table 3 - Ionization energies (eV) after WHITTAKER & MULLTUS (1970)

Li	Be										
1 IV 0.58	2 III 0.25										
VI 0.82	IV 0.35										
Na	Mg										
1 IV 1.67	2 IV 0.66										
V 1.08	V 0.75										
VI 1.16	VI 0.60										
VII 1.11	VII 0.57										
VIII 1.24											
IX 1.40											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe				
1 VI 1.46	2 VI 1.08	3 VI 0.83	2 VI 0.94	2 VI 0.87	2 VI 0.81	2 VII 0.75	2 IVH 0.71				
VII 1.54	VII 1.16	VIII 0.95	3 VI 0.75	3 VI 0.72	H 0.90	H 0.91	VIL 0.69				
VIII 1.59	VIII 1.20		4 V 0.61	4 VI 0.67	3 VI 0.70	VIII 1.01	H 0.86				
IX 1.83	IX 1.26		VI 0.69	5 IV 0.44	4 IV 0.52	3 V 0.66	3 IVH 0.57				
X 1.67	X 1.36			V 0.54	VI 0.63	VIL 0.66	VIL 0.63				
XI 1.68	XII 1.43			VI 0.62	5 IV 0.43	H 0.73	H 0.73				
					6 IV 0.38	4 VI 0.62					
						6 IV 0.36					
						7 IV 0.34					
Rb	Br	Y	Zr	Nb	Mo	To	Rn				
1 VI 1.57	2 VI 1.21	3 VI 0.98	4 VI 0.80	2 VI 0.79	3 VI 0.75	4 VI 0.72	3 VI 0.76				
VII 1.64	VII 1.29	VIII 1.10	VII 0.86	3 VI 0.78	4 VI 0.73		4 VI 0.70				
VIII 1.68	VIII 1.33	IX 1.18	VIII 0.92	4 VI 0.77	5 VI 0.71						
X 1.74	X 1.40			5 IV 0.40	6 IV 0.50						
XI 1.81	XII 1.48			VI 0.72	V 0.58						
				VII 0.74	VI 0.68						
					VII 0.79						
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os				
1 VI 1.78	2 VI 1.44		4 VI 0.79	3 VI 0.75	4 VI 0.73	4 VI 0.71	4 VI 0.71				
VII 1.82	VII 1.47		VIII 0.91	4 VI 0.74	6 IV 0.50	5 VI 0.60					
IX 1.86	VIII 1.50			5 VI 0.72	VI 0.68	6 VI 0.60					
X 1.89	IX 1.53			VIII 0.77		7 IV 0.48					
XI 1.96	X 1.60					VI 0.65					
	XII 1.68										
Fr	Ra	Ac-Lw									
	2 VIII 1.66										
	XII 1.72										
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu					
3 VI 1.13	3 VI 1.09	3 VI 1.08	3 VI 1.06	3 VI 1.04	3 VI 1.04	2 VI 1.85					
VII 1.18	VIII 1.22	VIII 1.22	VIII 1.20		VIII 1.17	VIII 1.33					
VIII 1.26	IX 1.23	4 VI 0.86	IX 1.17			3 VI 1.03					
IX 1.28	XII 1.37	VIII 1.07				VII 1.11					
X 1.36	4 VI 0.88					VIII 1.15					
XII 1.40	VIII 1.05										
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am					
	4 VI 1.08	4 VIII 1.09	3 VI 1.12	2 VI 1.18	3 VI 1.09	3 VI 1.08					
	VIII 1.12	5 VIII 0.99	4 VII 1.06	3 VI 1.10	4 VI 0.88	4 VIII 1.03					
	IX 1.17	IX 1.03	VIII 1.08	4 VIII 1.06	VIII 1.04						
			IX 1.13								
			5 VI 0.84								
			VII 1.04								
			6 II 0.53								
			IV 0.56								
			VI 0.81								
			VII 0.96								

ANHANG 3 (Fortsetzung) - Ionenradien nach WHITTAKER & MUNTUS (1970)

				B	C	N	O	F
				3 III 0-10 IV 0-20	—	—	2 II 1-27 III 1-28 IV 1-30 V 1-32 VIII 1-34	1 II 1-21 III 1-22 IV 1-23 V 1-25
				Al	Si	P	S	Cl
				3 IV 0-47 V 0-56 VI 0-61	4 IV 0-34 V 0-48	5 IV 0-23	2 IV (1-56) VI (1-72) VIII (1-78) 6 IV 0-20	1 IV (1-67) VI (1-72) VIII (1-65) 5 III 0-20 7 IV 0-28
Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
2 IVH 0-65 VIL 0-73 H 0-83 3 VIL 0-61 H 0-69	2 VI 0-77 3 VIL 0-64 H 0-69	1 III 0-54 2 IVsq 0-70 V 0-73 VI 0-81	2 IV 0-68 V 0-76 VI 0-83 VIII 0-98	3 IV 0-55 V 0-63 VI 0-70	4 IV 0-48 V 0-62	5 IV 0-42 VI 0-58	2 VI (1-88) VIII (1-90) 4 IV 0-37	1 VI (1-88) VIII (1-84) 7 IV 0-34
Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
3 VI 0-75 4 VI 0-71	1 II 0-67 2 IVsq 0-72 VI 0-94 3 VI 0-84 4 VI 0-70	1 II 0-75 IVsq 1-10 V 1-20 VI 1-23 VII 1-08 VIII 1-22 3 IVsq 0-73	2 IV 0-88 V 0-95 VI 1-03 VII 1-08 VIII 1-18 XII 1-39	3 VI 0-88 VIII 1-00	2 VIII 1-30 4 VI 0-77	3 IVpy 0-85 V 0-88 5 VI 0-69	4 III 0-60	1 VI (2-13) VIII (1-97) 5 VI 1-03
Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
3 VI 0-81 4 VI 0-71	2 IVsq 0-68 4 VI 0-71	3 IVsq 0-78	1 III 1-05 2 II 0-77 IV 1-04 VI 1-10 VIII 1-22	1 VI 1-58 VIII 1-68 XII 1-84 3 VI 0-97 VIII 1-08	2 IVpy 1-02 VI 1-26 VIII 1-37 IX 1-41 XI 1-47 XII 1-57 4 VI 0-86 VIII 1-02	3 V 1-07 VI 1-10 VIII 1-19	4 VIII 1-16	

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3 VI 1-02 VII 1-12 VIII 1-14	3 VI 1-00 VII 1-10 VIII 1-12 4 VI 0-84 VIII 0-96	3 VI 0-99 VIII 1-11	3 VI 0-98 VIII 1-10	3 VI 0-97 VIII 1-08	3 VI 0-96 VIII 1-07	3 VI 0-95 VIII 1-06	3 VI 0-94 VIII 1-05
Gm	Hk	Cl	La	Fm	Md	No	Lw
3 VI 1-06 4 VIII 1-03	3 VI 1-04 4 VIII 1-01	3 VI 1-03					

10. LITERATURVERZEICHNIS

- ALMEIDA, F.F.M., HASUI, Y. & BRITO NEVES, B.B. (1976) The Upper Precambrian of South America: Bol. IGUSF 7, 45-80.
- ALTSCHULER, Z.S., JAFFE, E.B. & CUTTITA, F. (1955) The Aluminum phosphate zone of the Bone Valley Formation, Florida, and its uranium deposits: U.S.G.S. Prof. Paper 300, 495-504.
- ARGENTIÈRE, R. (1971) Notas sobre a ilha de Trauira: Min. Met. 54 (321), 110-112.
- BARDOSSY, G. und MACK, E. (1967) Zur Kenntniss der Bauxite des Parnass-Kiona-Gebirges: Mineral. Deposita 2, 334-348.
- BAYLISS, P. (1972) An interpretation of the deeply weathered profile: Clay Minerals 9, 438-440.
- BLOUNT, A.M. (1974) The crystal structure of Crandallite: Am. Mineralogist 59, 41-47.
- BRANDT, F. (1932) Ein neuer Typ von Eisen-Tonerde-Phosphat-Vorkommen (Maranhão, Nordbrasilien): Chemie d. Erde 7, 383-425.
- BRUNTON, G. (1955) Vapor pressure glycolation of oriented clay minerals: Am. Mineralogist 40, 124-126.

CAPDECOMME, L. (1952) Sur les phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal): C. R. Acad. Sci. Paris 235, 187-189.

————— (1953) Etude minéralogique des gites de phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal): 19. Int. Geol. Cong., Algerien 11, 103-118.

COSTA, J.L. et alii (1977) Projeto Gurupi, relatório final de etapa: Unveröff. Bericht Ministério Minas Energia, Convênio DNPM/CPRM Bd. 1, 257 S., Belém.

DA COSTA, M.L. (1980) Geologia, Mineralogia, Geoquímica e Gênese dos fosfatos de Jandiá, Cansa Perna e Itacupim no Pará e Trauíra e Pirocaua no Maranhão. Unveröff. M.Sc. These, NCGG da UFPA., 132 S., Belém.

DAVISON, J.M. (1896) Wardite, a new basic phosphate of alumina: Am. J. Sc., 2, 154.

DENNEN, W.H. & NORTON, H.A. (1977) Geology and Geochemistry of Bauxite Deposits in the lower Amazon Basin: Econ. Geol. 72, 82-89.

DE WEISSE, G. (1970) Bauxite sur un atoll du Pacifique (L'île de Rennel dans l'archipel des Salomon): Mineral. Deposita 5, 181-183.

- FLEISCHER, M. (1966) Index of New Mineral Names, Discredited Minerals, and Changes of Mineralogical Nomenclature in Volumes 1-50 of the American Mineralogist: Am. Mineralogist 51, 1247-1357.
- FROÉS DE ABREU, S.F. (1937) Nota sobre os phosphatos de Trauhira (Bauxita e Laterita phosphorosa): Bol. Serv. Fom. Prod. Mineral 13, Parte 4, 133-172.
- FRONDEL, C. (1958) Geochemical enrichment of strontium in minerals of the alunite structure type: Bull. Geol. Soc. America 69, 1567-1568.
- GIBBS, R.J. (1967) The Geochemistry of the Amazon River System: Part 1. The Factors that Control the Salinity and the Composition and Concentration of the suspended Solids: Geol. Soc. Amer. Bull. 78, 1203-1232.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1937) The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks: J. Chem. Soc. 139, 655-675.
- HEINRICH, E.W. (1966) The Geology of carbonatites. Rand McNally and Co, 555 S., Chicago.
- HULEBURT Jr., C.S. (1952) Wardit from Beryl Mountain, New Hampshire: Am. Mineralogist, 37, 849-852.

- HURLEY, P.M. & RAND, J.R. (1968) Review of age data in West Africa and South America relative to a test of Continental Drift. In: The History of the Earth's crust, Ed. R. A. Phinney, S. 153-160.
- JUNG, H. (1935) Zur röntgenographischen Untersuchung an Türkis und anderen Phosphaten: Chemie d. Erde 9, 318-320.
- KLAMMER, G. (1971) Über plio-pleistozäne Terrassen und ihre Sedimente im unteren Amazonasgebiet: Zeit. Geomorphologie 15, Heft 1, 62-106.
- LARSEN, E.S. & SHANON, E.V. (1930) The minerals of the phosphate nodules from near Fairfield, Utah: Am. Mineralogist, 15, 307-337.
- LINDBERG, M. L. (1957) Relationship of the minerals Avelinoite, Cyrilovite and Wardite: Am. Mineralogist 42, 204-213.
- NORTON, S.A. (1973) Laterite and Bauxite Formation: Econ. Geol. 68, 353-361.
- OLIVEIRA, N.P. (1977) Fosfatos da região de Santa Luzia (Nordeste do Estado do Pará) Unveröff. M. Sc. These, NCGG da UFPA., 75 S., Belém.
- & SCHWAB, R.G. (1978) Petrographie und Geochemie der Al-Phosphate von Santa Luzia, Pará (Kurzfassung): VI Geowissenschaftliches Kolloquium Lateinamerika, 28-29, Stuttgart.

- OLIVEIRA, N.F. & SCHWAB, R.G. (1980) Petrographie und Geochemie der Al-Phosphate von Santa Luzia, Pará: Münster. Forsch. Geol. Pal. (in Druck).
-
- , DA COSTA, M.L. & SCHWAB, R.G. (1980) Mineralogy and Geochemistry of the lateritic phosphates in Eastern Amazon Region (Manuskript bei Mineral. Deposita vorgelegt).
- PALACHE, C., BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1951) The System of Mineralogy. John Wiley and Sons, Inc., Vol. 2, 7th Ed., 1124 S., New York.
- RABELLO, C.Q. (1945) Bauxita fosferosa de Pirocaua, Turiaçu, Maranhão: Min. Met. 9 (51), 123-126.
- RUSS, W. & ANDREWS, C.W. (1924) The phosphate deposits of Absokuta Province: Nigeria Geol. Surv. Bull. 7, 9-38.
- SAKAMOTO, T. (1960) Rock weathering on "Terras firmes" and deposition on "Várzeas" in the Amazon: J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sect. 2 (Geology, Mineralogy, Geography and Geophysics), 12 (2), 155-216
-
- & VARGAS, L.F.C. (1959) Relatório preliminar sobre o depósito de bauxita fosfatada na ilha de Trauíra/Morro do Pirocaua, Município de Cândido Mendes, Estado do Maranhão. In: Notas sobre o minério de bauxita fosforosa do Maranhão, Ed. C. Pandolfo, Band II, Teil II, SPVEA, 77-121, Belém.

- SCHHELLMANN, W. (1966) Die Bildung von Roterde und Bauxitknollen im Vogelsberg: N. Jb. Min. Mh. 11, 321-341.
- SCHORSCHER, H.D. (1980) Zinc - a useful element for the prospection of pre-cambrian chromitites?: 8th. Int. Geoch. Expl. Symposium (Abstr.), S. 47, Hannover.
- SERDYUCHENKO, D.P. & CHAYKA, V.M. (1968) Geochemical history of phosphorous and barium during the genesis of carbonate-like rocks and old residuum of the Chadobets uplift: Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect. 177, 224- 226 (engl. Übersetzung von Dokl. Akad. Nauk. SSSR 177, 1967, 929-932).
- SHAW, E.W., WRIGHT, W.H. & DARNELL Jr., J. (1925) The Mineral resources of Maranhão, Brazil: Econ. Geol. 20, 723-728.
- SLANSKY, M., LALLEMAND, A. & MILLOT, G. (1964) La sédimentation et l'altération latéritique des formations phosphatées du gisement de Taïba (République du Sénégal): Bull. Serv. Carte geol. Als. Lorr. 17, 311-324.
- STEFANOV, D. & TODOROVA, T. (1974) Apatite in karst bauxites in the Trun region: C. R. Bulg. Acad. Sci. 10, 1411-1413.
- STRUNZ, H. (1966) Mineralogische Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Porting, 6. Auf., 560 S., Leipzig.

- SUSZCZYNSKI, E.F. (1975) Os recursos minerais reais e potenciais do Brasil e sua metalogenia: Livraria Interciência Ltda., 536 S., Rio de Janeiro.
- TESSIER, F. (1965) Les niveaux latéritiques du Sénégal: Ann. Fac. Sci. Univ. Marseille. 37, 221-237.
- TRUEMAN, N.A. (1965) The phosphate, volcanic and carbonate rocks of Christmas Island (Indian Ocean): J. Geol. Soc. Aust. 12, 261-283.
- VALETON, I. (1972) Pauxites. Elsevier, 226 S., Amsterdam.
- VARTIAINEN, H. & PAARMA, H. (1979) Geological characteristics of the Sokli Carbonatite Complex, Finland: Econ. Geol. 74, 1296-1306.
- VIEILLARD, P., TARDY, Y. & NAHON, D. (1979) Stability fields of clays and aluminum phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments: Am. Mineralogist 64, 626-634.
- WARSHAW, C.M. & ROY, R. (1961) Classification and a scheme for the identification of layer silicates: Geol. Soc. Am. Bull. 72 (10), 1455-1492.
- WEDEPOHL, K.H. (1972) Zinc (B-O). In Handbook of Geochemistry (Ed. K. H. Wedepohl), vol. II/3, Springer, Berlin.

WHITTAKER, E.J.W. & MUNTUS, R. (1970) Ionic radii for use in geochemistry: *Geoch. Cosmoch. Acta* 34, 945-956.

WOLF, F.A.M. (1972) Bauxita na Amazônia: Ministério Minas Energia, Unveröff. Bericht, Depto. Nac. Prod. Mineral, 5° Distrito, 46 S., Belém.

WOLFENDEN, E.B. (1965) Geochemical behaviour of trace elements during bauxit formation in Sarawak, Malaysia: *Geoch. Cosmoch. Acta* 29, 1051-1062.

ZANIN, Y.N.. (1968) Zones of laterite weathering of secondary phosphorites of Altay-Sayan region: *Int. Geol. Rev.* 10, 1119-1127 (engl. Übersetzung von *Geologia i Geofizika* 9, 1967, 56-65).

LEBENS LAUF

Name: Nilson Pinto de Oliveira

Geburtstag: 25. März 1952

Geburtsort: Belém, Brasilien

Familienstand: Verheiratet

Eltern: Virgílio Goncalves de Oliveira, Beamter
Raimunda Pinto de Oliveira, geb. Teixeira
Pinto, Hausfrau

Schulbildung: 1959-1962 Grupo Escolar D. Pedro II (Belém)
1963-1964 Ginásio Grão-Pará (Belém)
1965-1969 Colégio Estadual Augusto Meira
1969 Reifeprüfung

Studium: 1970-1973 Geologie, Universidade Federal do
Pará
1973 B.Sc. in Geologie
1974-1977 Geochemie, Universidade Federal do
Pará
1977 M.Sc. in Geochemie

Berufstätigkeit: Seit 1977 "Professor Assistente" an der
Universidade Federal do Pará

